

**Numerische Simulation von Drei-Wege-Katalysatoren  
und SCR-Katalysatoren:  
Untersuchungen zu Einfluss von Alterung und  
erhöhtem Druck auf die Aktivität**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN**  
(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich

genehmigte  
**DISSERTATION**

von

Dipl. Wi.-Ing. Christian Hauck

aus

Ludwigshafen (Rheinland-Pfalz)

Dekan: Prof. Dr. Peter Roesky

Referent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Korreferent: Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt

Tag der mündlichen Prüfung: 18.07.2014



## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der experimentellen Untersuchung und numerischen Simulation monolithischer Abgaskatalysatoren unter Berücksichtigung detaillierter Reaktionsmechanismen und Transportprozesse. Dabei wird der Einfluss verschiedener Modellparameter sowie Betriebsbedingungen auf das Umsatzverhalten von Schadstoffen aus dem motorischen Abgas untersucht. Die Simulationen der reaktiven Strömungen in repräsentativen Einzelkanälen der Monolithen erfolgt mit dem Softwarepaket DETCHEM™.

Der erste Teil der Arbeit behandelt die Deaktivierung von kommerziellen Drei-Wege-Katalysatoren. Hierbei wurden durch numerische Simulationen von Umsatzprofilen quantitative Vorhersagen über die Aktivität der Katalysatoren in Abhängigkeit des Alterungszustands und der axialen Position ermöglicht. Ausgangspunkt dieser Studie sind Messungen des Umsatzverhaltens, die die Temperaturverteilung im Katalysator mit der Alterung sowie die Veränderung der Umsatzprofile entlang des Katalysators in Zusammenhang bringen. Der implementierte Modellierungsansatz setzt die Temperaturerhöhung als Folge der exothermen chemischen Reaktionen (CO Oxidation) mit der katalytisch aktiven Oberfläche in Beziehung. Die gemessenen Edelmetalldispersionen beschreiben im Modell als entscheidender Parameter die Aktivität des Katalysators und damit seinen Alterungszustand. Dabei werden die Aktivkomponenten Palladium und Rhodium separat berücksichtigt. Die Simulationsergebnisse bestätigen die Annahmen, dass die gemessene, lokale Dispersion mit den Temperaturverläufen sowie den entsprechenden Umsatzprofilen der Katalysatoren korrelieren.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die Einflüsse und Auswirkungen der *Pre-Turbo SCR Technologie* auf die Reduktion von Stickoxiden untersucht. Bei dieser Technik wird der SCR Katalysator vor dem Turbolader angebracht. Der Vorteil dieser Veränderung liegt in der Erhöhung von Druck und Temperatur, die zu gesteigerten NO<sub>x</sub> Umsätzen führen können. Es wurde ein numerisches Simulationsmodell verwendet, das, unter Einbeziehung detaillierter Reaktionsmechanismen für die *Standard und Fast SCR*, Prognosen für die Umsatzsteigerung sowohl bei erhöhtem Druck als auch erhöhter Temperatur liefert. Für verschiedene Reaktionsbedingungen und geometrische Strukturen wurde der Einfluss auf das Umsatzverhalten als Folge unterschiedlicher

Strömung, Verweilzeit und Massentransportlimitierung analysiert. Im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes mit der Universität Leipzig (Institut für Technische Chemie) wurden dort experimentelle Untersuchungen zur katalytischen Aktivität unter erhöhten Druckbedingungen an einem eigens entwickelten, inertisierten Druckreaktor durchgeführt. Die Computerberechnungen erfolgten ohne Kenntnis der experimentellen Ergebnisse, um objektive Vorhersagen über das Potential der Simulationen zu ermöglichen. Es wurde festgestellt, dass erhöhter Druck zu einem beträchtlichen Anstieg der Umsätze führt, wobei berechnete und gemessene Werte in guter Übereinstimmung waren. Die mögliche Umsatzsteigerung kann bei vorgegebenem, konstant gehaltenem Umsatz zu einer Längenreduktion des Katalysators genutzt werden. Mit Hilfe der Simulation lässt sich für verschiedene Betriebsbedingungen das Potential der Einsparung abschätzen.

## Abstract

The present thesis addresses the experimental research and numerical simulation of monolithic exhaust gas catalytic converters with a simultaneous consideration of detailed reaction mechanisms and mass transfer processes. Thereby, the influence of diverse model parameters and operation conditions on the conversion of exhaust gases is examined. The simulation of reactive flows within representative single-channels is conducted by the software-package DETCHEM™.

The first section of this work covers the deactivation of commercial three-way-catalysts. In this juncture, the numerical simulations of conversion profiles enable a quantitative prediction of the catalyst activity subject to the stage of aging and the axial position. The study starts from conversion measurements, which correlate the transient temperature profiles and their changes along the catalysts with the aging condition. The implemented modeling approach links the temperature changes inside the catalyst that results from the exothermal chemical reactions (CO oxidation) to the catalytic active surface. The measured noble metal dispersion describes the activity of the catalyst and, in this regard, the stage of aging and serves as the crucial parameter in the simulation. In doing so, the catalytic active components palladium and rhodium have been considered separately. The simulation results confirm the assumption of a correlation between measured, local dispersion and changes of temperature profiles as well as the respective activity of the catalyst.

The second part of this work investigates the impacts and effects of the *Pre-Turbo SCR technology* on the reduction of nitric oxides. In this technique the SCR catalyst is located previous to the turbocharger. The advantages of this are increased pressure and temperature, which may foster a higher NO<sub>x</sub> conversion. In order to obtain prognoses of increased conversion rates due to increased temperature and pressure a numerical simulation model, including detailed reaction mechanisms for *Standard and Fast SCR*, was used. The impacts on conversion behavior as a result of changed flow, residence time and mass transfer limitation were examined for differing reaction conditions and geometric structures. In the context of a joint research project with the Universität Leipzig (Institut für Technische Chemie) experimental investigations on catalytic activity under increased pressure conditions were conducted there, utilizing a specially devel-

oped, inert pressure reactor. The corresponding computer calculations were executed without knowledge of the experimental results to ensure objective predictions about the potential of the simulations. It could be demonstrated that the conversion is rising substantially with the pressure, whereupon experimental results are in accordance with the simulation. The achievable increase in the conversion rate can also be transformed into a length reduction of the catalyst, assuming a given and constant conversion level. The simulation can be applied to estimate the truncation potential under diverse operation conditions.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Die Katalyse in der Abgasnachbehandlung .....	2
1.2	Numerische Simulation von Abgaskatalysatoren .....	3
1.3	Ziel der Arbeit .....	5
2	Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung.....	7
2.1	Schadstoffemissionen des motorischen Abgases .....	7
2.2	Gesetzliche Abgasvorschriften.....	16
2.3	Katalytische Abgasnachbehandlung .....	18
2.4	Aufbau von Abgaskatalysatoren .....	19
2.5	Katalysatortypen.....	21
2.5.1	Drei-Wege-Katalysator .....	21
2.5.2	Dieseloxidationskatalysator .....	24
2.5.3	NO <sub>x</sub> -Speicherkatalysator .....	24
2.5.4	SCR Katalysatoren.....	25
2.5.5	Dieselpartikelfilter .....	27
2.5.6	Wechselwirkung der Abgasnachbehandlungssysteme .....	27
2.6	Pre-Turbo SCR.....	29
2.7	Katalysatordeaktivierung .....	30
2.7.1	Thermische Alterung .....	31
2.7.2	Chemische Alterung.....	33
3	Simulation reaktiver Gasgemische in katalytisch aktiven Kanälen.....	35
3.1	Modellierung eines Monolithkanals.....	35
3.2	Modellierung reaktiver Strömungen .....	37
3.2.1	Navier-Stokes-Modell.....	37
3.2.2	Boundary-Layer-Modell .....	39
3.3	Porendiffusionsmodelle.....	41

## Inhaltsverzeichnis

3.3.1	Reaktions-Diffusions-Gleichung .....	41
3.3.2	Effektivitätskoeffizienten-Modell.....	42
3.3.3	Berechnung der Diffusionskoeffizienten .....	43
3.4	Modellierung der Reaktionskinetik.....	47
3.4.1	Adsorption.....	47
3.4.2	Chemische Reaktionen.....	48
3.4.3	Reaktionen auf der Oberfläche .....	49
3.4.4	Desorption.....	52
3.4.5	Thermodynamische Konsistenz.....	52
3.5	Numerische Simulation mit DETCHEM™ .....	55
4	Charakterisierungsmethoden .....	57
4.1	Chemisorption .....	57
4.2	Transmissionselektronenmikroskopie.....	58
4.3	Röntgendiffraktometrie .....	60
5	Untersuchung der Alterungseffekte bei kommerziellen Drei-Wege-Katalysatoren.....	62
5.1	Katalysatorproben und Alterungsbedingungen.....	63
5.2	CO-Light-Off Messungen .....	65
5.3	CO-Chemisorption .....	67
5.4	Transmissionselektronenmikroskopie.....	72
5.5	Röntgendiffraktometrie .....	76
5.6	Mikrokinetische Modellierung.....	77
5.6.1	Elementarkinetischer Reaktionsmechanismus für Rhodium.....	77
5.6.2	Elementarkinetischer Reaktionsmechanismus für Palladium.....	78
5.7	Diskussion der Ergebnisse .....	80
6	Auswirkungen von erhöhtem Druck auf die Reduktion von Stickoxiden beim Pre-Turbo SCR Verfahren .....	100
6.1	Stand der Forschung.....	100
6.2	Detaillierter Reaktionsmechanismus.....	101
6.3	Numerische Simulation .....	109



## Inhaltsverzeichnis

6.4	Einfluss der Modellparameter .....	112
6.4.1	Reynoldszahl.....	113
6.4.2	Verweilzeit.....	116
6.4.3	Diffusion .....	117
6.5	Experimentelle Untersuchungen .....	119
6.6	Diskussion der Ergebnisse .....	120
6.6.1	Modellvalidierung.....	120
6.6.2	Messfeld I.....	122
6.6.3	Messfeld II .....	132
6.6.4	Messfeld III.....	137
6.7	IMO und TIER 3 .....	142
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	144
8	Literaturverzeichnis .....	150
A.	Nomenklatur .....	160
	Publikationen .....	164

# 1 Einleitung

Mobilität und Logistik zählen zu den Säulen von Wohlstand und Lebensqualität. Für die soziale, wirtschaftliche und ökologische Entwicklung von Ländern und Gesellschaften ist ein hoher Grad an Mobilität genauso wie eine reibungslos funktionierende Logistik unerlässlich [125].

Dabei wird Mobilität in eine räumliche und eine soziale Komponente unterschieden. Während auf der einen Seite die Gewährleistung physischer Ortsveränderungen von Personen (Verkehr) im Vordergrund steht, behandelt andererseits soziale Mobilität die Teilhabe an kulturellen, sozialen oder politischen Ereignissen. Sie sind zentrale Aspekte moderner Gesellschafts- und Wirtschaftssysteme mit vielschichtigen Wechselwirkungen, deren nachhaltige Sicherstellung zu den bedeutendsten Aufgaben zählt.

Die Logistik stellt auf den unterschiedlichsten Ebenen notwendige Funktionen für den ökonomischen Wertschöpfungsprozess und die Handelsbeziehungen bereit. „Logistik umfasst die Planung, Steuerung, Optimierung sowie die Ausführung von Material-, Energie- und Informationsflüssen in Systemen, Netzen und Prozessen“ [125]. Auf wirtschaftlicher Ebene realisiert die Logistik den erforderlichen Waren- und Güterverkehr und leitet die relevanten Informationen. Im privaten Sektor tritt die Logistik vor allem durch die Versorgung von Menschen mit Gütern des täglichen Bedarfs in Erscheinung. Der gesellschaftlich geforderte unmittelbare und unbeschränkte Zugang zu Waren und Dienstleistungen verursacht jedoch zunehmend einen Zielkonflikt zwischen ökonomisch Gebotem und ökologisch Notwendigem.

In den vergangenen Jahrzehnten kam es durch den rapiden Anstieg der Weltbevölkerung sowie die Globalisierung zu einer deutlichen Intensivierung von Handel und Verkehr [92]. Erst die Entwicklung zu heutigen Logistik- und Verkehrsinfrastrukturen ermöglicht die global verteilte Wertschöpfung und die Überwindung jeglicher räumlicher Distanzen [125]. Die Anforderungen an die künftige Logistik- und Verkehrssystemgestaltung bestehen darin, die Mobilität von Personen und den Transport von Gütern effizient und nachhaltig zu gewährleisten.

Eine Folge dieser Entwicklungen ist ein rasant gewachsener Verkehrssektor der nach dem Energiesektor als zweitgrößter Emittent globaler Schadstoffemissionen gilt [92]. Komponenten wie Feinstaub, Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ), Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ), Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), Ozon ( $\text{O}_3$ ) oder auch flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOC) sind verantwortlich für unterschiedlichste gesundheitliche Belastungen. Sie reichen von leichten Reizungen der Atemwege und Augen über chronische

## Einleitung

Lungenerkrankungen bis hin zu Lungenkrebs. Die WHO geht pro Jahr von mehr als 1,3 Millionen Todesfällen als Folge von Luftverschmutzungen aus [130, 131].

Seit mehr als 40 Jahren werden vor allem verkehrsbedingte Schadstoffemissionen durch staatliche Maßnahmen reguliert. Im Jahr 1970 wurden in den USA zum ersten Mal kraftfahrzeugbezogene Grenzwerte für Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Stickoxide eingeführt, die anfangs noch durch motorische Veränderungen eingehalten werden konnten [49]. Die immer weiter fortschreitende Verschärfung und Ausweitung der Grenzwerte für Schadstoffe erforderte über die Jahre die verschiedensten Abgasnachbehandlungskonzepte (Katalysatoren) um den Anforderungen gerecht zu werden. Die Entwicklung von Katalysatorsystemen ist ein sehr komplexer Prozess, da nicht nur Anwendungsgebiet, Motorart und Betriebsbedingungen eine Rolle spielen, sondern bereits Größen wie Länge, Zelldichte oder Beladung mit katalytisch aktivem Material das Verhalten entscheidend beeinflussen.

Moderne Abgasnachbehandlungssysteme bestehen aus einer Kombination von mehreren hintereinander angeordneten Einzelkomponenten, so dass ein hoher Gesamtwirkungsgrad nur bei einem explizit aufeinander abgestimmten Betrieb der unterschiedlichen Katalysatoren erreicht werden kann. Die optimalen Betriebsparameter werden heute vor allem durch numerische Simulationen mit Hilfe leistungsfähiger Computersysteme ermittelt, wodurch Kosten und Zeitaufwand minimiert werden. Simulationen auf Grundlage detaillierter Reaktionsmechanismen verbessern das Verständnis der ablaufenden Prozesse und eröffnen damit die Möglichkeit, die Eigenschaften des Abgassystems zielgerichtet zu optimieren.

### **1.1 Die Katalyse in der Abgasnachbehandlung**

Der Einsatz von Katalysatoren im Bereich der Abgasreinigung begann bereits in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts. Die Firma Johnson und Matthey nahm schon 1974 die Produktion der ersten Autoabgaskatalysatoren auf [59]. Als einer der ersten Hersteller verwirklichte Volkswagen auf dem amerikanischen Markt die serienmäßige Ausrüstung des Golf 1 mit Abgaskatalysatoren [24]. Die Einführung des Drei-Wege-Katalysators im Jahr 1979 erwies sich als Meilenstein in der Abgasnachbehandlung. Mit der simultanen Oxidation von Kohlenwasserstoffen und CO sowie der Reduktion von  $\text{NO}_x$  an einer katalytisch aktiven Komponente (z.B. Palladium/Rhodium) können Umsätze von bis zu 98% erreicht werden [33]. Heute ist der geregelte Drei-Wege-Katalysator Stand der Technik bei Fahrzeugen mit stöchiometrisch betriebenen Otto-Motoren.

## Einleitung

Aus ökologischen und ökonomischen Gründen haben in den letzten Jahren Diesel- und Mager-Mix-Motoren deutlich an Bedeutung gewonnen. Ihr Vorteil besteht in einer effizienteren Nutzung des Kraftstoffs, indem der Motor unter Sauerstoffüberschuss betrieben wird. Gleichzeitig resultiert daraus aber eine erhöhte Stickoxidemission, die sich nicht durch ein Drei-Wege-Katalysatorsystem reduzieren lässt. Der Mangel an Reduktionsmitteln im Abgas wird im Fall von Mager-Mix-Motoren durch einen  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator [11, 43] und im Fall von Dieselmotoren in der Regel durch die SCR-Technologie (Selective Catalytic Reduction) [78] ausgeglichen.

Moderne Abgaskatalysatoren bestehen meist aus einem beschichteten Monolithen oder einem Vollextrudat. Bei Ersterem wird ein wabenförmiges Trägermaterial (z.B. Cordierit) mit einer porösen Schicht (Washcoat) versehen, in die die katalytisch aktive Komponente eingebettet ist. Vollextrudate hingegen bestehen ausschließlich aus porösen, katalytisch aktiven Materialien. In beiden Fällen wird eine große Kontaktfläche zwischen Katalysator und gasförmigen Reaktanden erzielt. Als katalytisch aktive Substanzen werden oftmals Edelmetalle wie Platin, Rhodium und Palladium eingesetzt, wodurch hohe Herstellkosten entstehen.

Die Optimierung der Abgaskatalysatoren zur Einhaltung gesetzlicher Vorgaben und zur Kostenbegrenzung ist eine herausfordernde Aufgabe für die technische Entwicklung. Grundlage hierfür ist ein detailliertes Verständnis der heterogenen katalytischen Reaktionen, bei denen Katalysator und Reaktanden in unterschiedlichen Phasen vorliegen. Daneben müssen ebenso Massen- und Wärmetransportprozesse sowohl in der Gasphase als auch im Washcoat oder der porösen Wand berücksichtigt werden.

### **1.2 Numerische Simulation von Abgaskatalysatoren**

Die numerische Simulation von monolithischen Wabenkatalysatoren im Bereich der Abgasnachbehandlung gilt seit Jahren als kostengünstige Alternative zur experimentellen Erprobung, durch die sich geometrische Strukturen sowie physikalische und chemische Vorgänge unterschiedlicher Komplexität darstellen lassen. Die ersten Arbeiten beschränkten sich noch auf die Beschreibung des Aufheizverhaltens, wurden aber schnell durch Impuls- und Stofftransportbilanzen wie auch chemische Reaktionen erweitert. Für ein besseres Verständnis der Vorgänge im Abgaskatalysator ist das Zusammenspiel zwischen numerischer Simulation und Experiment derzeit unverzichtbar.

Das grundlegende mathematische Modell der Strömungsmechanik basiert auf den Navier-Stokes Gleichungen. Diese Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie liefern Geschwindig-

## Einleitung

keit, Dichte, Druck, Spezieskonzentration sowie Temperatur in Abhängigkeit von der räumlichen Position und Zeit [93, 137]. Bei der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen kommen Verfahren der numerischen Strömungsmechanik zum Einsatz. Für verschiedene Anwendungsgebiete wurden Diskretisierungen wie Finite-Differenzen-, Finite-Elemente- und Finite-Volumen-Verfahren entwickelt [36, 94]. Die Komplexität des zu simulierenden Systems bestimmt die Möglichkeiten die allgemeinen, instationären Gleichungen durch Annahmen in vereinfachte Spezialfälle zu transformieren, wodurch der Rechenaufwand für die numerischen Simulationen erheblich reduziert werden kann.

Von zentraler Bedeutung ist neben dem Navier-Stokes-Modell die Entwicklung bzw. Auswahl geeigneter Reaktionsmechanismen. Sie beschreiben die Kinetik der im Katalysator ablaufenden chemischen Reaktionen. Aus diesen reaktionskinetischen Daten und den spezifischen thermodynamischen Parametern werden die Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Spezies abgeleitet und in die Navier-Stokes Gleichungen mit einbezogen. Reaktionsmechanismen werden in globale und mikrokinetische Mechanismen unterschieden. Das Ziel ist, die realen Reaktionspfade auf molekularer Ebene zu beschreiben und einen allgemeingültigen mikrokinetischen Mechanismus basierend auf Elementarreaktionen zu entwickeln. Als Elementarreaktion bezeichnet man eine Reaktion, die auf molekularer Ebene exakt so abläuft, wie sie durch die Reaktionsgleichung beschrieben wird, wobei sich jede tatsächlich ablaufende Reaktion in Elementarreaktionen unterteilen lässt.

Die Simulation von monolithischen Wabenkatalysatoren im Bereich der Abgasnachbehandlung kann durch verschiedene Ansätze realisiert werden. Die Spanne reicht von eindimensionalen [21] und zweidimensionalen Einkanalmodellen [50, 69, 135] bis hin zu auf Einkanalmodellen basierenden Modellen für den gesamten Wabenkörper [67, 81, 113]. Die Verwendung globalkinetischer Reaktionsmechanismen in den Modellen hat den Vorteil, dass der Rechenaufwand geringer und die genaue Kenntnis der Kinetik nicht erforderlich ist. Die kinetischen Parameter gelten jedoch nur unter bestimmten Randbedingungen und sind weder chemisch noch physikalisch fundiert, so dass verlässliche Extrapolationen nur eingeschränkt möglich sind. Außerdem können Vereinfachungen in der Beschreibung des Massentransports in den Kanälen oder die Vernachlässigung des Washcoats zu einer Vermischung von Transport und Reaktionskinetik in den globalkinetischen Parametern führen. Letzteres schränkt den Einsatzbereich der globalkinetischen Modelle ein, da es beim Abgaskatalysator zu Betriebszuständen kommen kann, bei denen der Um-

## Einleitung

satz kinetisch, durch Porendiffusion oder durch den Massentransport in der Gasphase limitiert ist [18, 34, 81].

Aktuell kommen verstärkt mikrokinetische Modelle zur Beschreibung der chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen in Abgaskatalysatoren zum Einsatz [12, 18, 71, 72, 82, 85, 95, 106, 107, 113, 126, 133, 134, 138]. Ein entsprechender detaillierter Ansatz, der die chemischen Prozesse basierend auf Elementarreaktionen sowie die Transportvorgänge separat beschreibt, ermöglicht die Anwendung des entwickelten Modells auf eine Vielzahl von Problemen. Prinzipiell sind dann Extrapolationen der mikrokinetischen Modelle auf beispielsweise edelmetallreduzierte bzw. gealterte Katalysatoren möglich.

### 1.3 Ziel der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, zu einem besseren Verständnis der Einflüsse von Alterung und erhöhtem Druck auf das Umsatzverhalten von Drei-Wege- und SCR-Katalysatoren beizutragen.

Im ersten Teil dieser Arbeit stehen Untersuchungen und numerische Simulationen von sowohl thermisch als auch zum Teil chemisch gealterten Drei-Wege-Katalysatoren im Mittelpunkt. Die Deaktivierung beeinflusst die CO Light-Off Profile, die sich als Folge exothermer Reaktionen der Abgaskomponenten entlang des Katalysators bilden. Zur Beschreibung der Alterung wird ein mikrokinetischer Ansatz gewählt, der die Edelmetallkomponenten Palladium und Rhodium separat berücksichtigt.

In der heterogenen Katalyse ist die Dispersion des verwendeten Edelmetalls auf dem Katalysator ein maßgeblicher Kennwert für das Umsatzverhalten. Diese Größe ist experimentell durch Chemisorptionsuntersuchungen zugänglich und dient daher in diesem Modellansatz als entscheidender Parameter zur Beschreibung der Aktivität des Katalysators. Das Umsatzverhalten der gealterten und bereits am Motorenprüfstand vermessenen Katalysatoren wird an einem Synthesegasprüfstand anhand der Oxidationsreaktion von Kohlenmonoxid untersucht. Das vorgeschlagene Modell soll in der Lage sein die experimentell ermittelten Temperaturprofile mit der katalytisch aktiven Oberfläche zu korrelieren. Spektroskopische Untersuchungen sollen einen weiteren Einblick in die Alterungsvorgänge geben und die Beschreibung der Aktivität durch die Simulation stützen.

## Einleitung

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit den Auswirkungen von erhöhtem Druck auf die Reduktion von Stickoxiden bei der Pre-Turbo SCR Technologie. Durch die Verlagerung des SCR Katalysators vor den Turbolader kommt es zu einer Veränderung der Betriebsbedingungen. Das Umsatzverhalten verschiedener VWT-Katalysatoren ( $V_2O_5$ - $WO_3/TiO_2$ ) wird an einem Synthesegasprüfstand unter erhöhtem Druck anhand der Stickoxidreaktionen untersucht. Neben den einzelnen Schadstoffkomponenten werden zudem Temperatur, Druck, Strömungsgeschwindigkeit, Konzentrationen und Kanaldurchmesser bei den Proben variiert.

Die experimentellen Ergebnisse fließen in die Erstellung eines Modells ein, das Einschätzungen über Umsatzsteigerungen bzw. potentielle Kürzungen der notwendigen Katalysatorlänge liefern soll. Dazu müssen die Einflüsse unterschiedlicher Druckniveaus sowohl auf den Stofftransport als auch die Art und Geschwindigkeit der Strömung untersucht werden um diese im Modell zu berücksichtigen. Zur Beschreibung der chemischen Vorgänge wird ein Reaktionsmechanismus gewählt, der aus einem an Elementarreaktionen angenäherten Reaktionsschema besteht und bereits erfolgreich zur Simulation der SCR-Reaktionen im Bereich der Abgasnachbehandlung verwendet wurde. Anhand des hier vorgestellten Modells sollen quantitative Aussagen über das Leistungspotential eines realen Katalysatorsystems getroffen werden, wobei vor allem die typischen Betriebsbedingungen für Dieselmotoren abgedeckt werden.

## 2 Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

Die Nutzung von chemisch gebundener Energie aus fossilen Energieträgern ist einer der Grundsteine moderner Gesellschaften. Damit verbunden sind beträchtliche Belastungen für Menschen und Umwelt durch Luftschadstoffe. Mit der Erfindung des Verbrennungsmotors Ende des 19. Jahrhunderts begann der weltweite, allumfassende Einsatz von Verbrennungskraftmaschinen. Diese wandeln durch Verbrennung von Kraftstoffen, chemische Energie in mechanische Arbeit um. Die Oxidation des hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Kraftstoffes erfolgt mit Sauerstoff aus der Luft. Abhängig von der Motorart (Otto- oder Dieselmotor) und dem Betriebszustand werden unterschiedliche Reaktionsprodukte gebildet, deren Zusammensetzung sich zum Teil erheblich unterscheidet. Dies macht den Einsatz von verschiedenen Abgasnachbehandlungstechnologien notwendig.

### 2.1 Schadstoffemissionen des motorischen Abgases

Bei der vollständigen Verbrennung kohlenwasserstoffbasierter Kraftstoffe besteht das Abgas aus den Komponenten Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid und Stickstoff. Unter realen Betriebsbedingungen emittieren Motoren auch die Produkte unvollständiger Verbrennung wie Kohlenmonoxid (CO) und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) sowie die unerwünschten Nebenprodukte Stickoxide (NO<sub>x</sub>) und Partikel (PM). Zur Verbrennung ist ein zündfähiges Gemisch aus Kraftstoff und Sauerstoff erforderlich, das über das Luftverhältnis  $\lambda$  charakterisiert wird. Es ist definiert als das Verhältnis der tatsächlich zugeführten Luftmenge zu der zur stöchiometrischen Verbrennung benötigten Luftmenge.

$$\lambda = \frac{\text{tatsächlich zugeführte Luftmenge}}{\text{zur stöchiometrischen Verbrennung benötigte Luftmenge}} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Das Luftverhältnis, auch Luftzahl genannt, zählt zu den wichtigsten Betriebsparametern der motorischen Verbrennung, da es sowohl den spezifischen Kraftstoffverbrauch als auch die Abgaszusammensetzung beeinflusst. Die Luftzahl im stöchiometrischen Fall beträgt  $\lambda = 1$ . Ein Luft-



## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

überschuss ( $\lambda > 1$ ) bezeichnet ein mageres Gemisch, so wie der Luftmangel ( $\lambda < 1$ ) ein fettes Gemisch beschreibt. Zündfähige homogene Gemische weisen  $\lambda$ -Werte zwischen 0,6 und 1,6 auf [29]. Während standardmäßig betriebene Ottomotoren mit Drei-Wege-Katalysatoren im Bereich von  $0,98 < \lambda < 1,02$  arbeiten, erreichen moderne direkteinspritzende Motoren im mageren Betrieb bis  $\lambda \sim 4$  [33, 123]. Dieselmotoren arbeiten grundsätzlich unter mageren Bedingungen, wobei hier in Abhängigkeit des Leistungsbedarfs  $\lambda$ -Werte zwischen 1,05 und 8 auftreten [122]. Eine Besonderheit sind lokale Extrema bei der Luft-Kraftstoff-Mischung, bei denen Bereiche mit reiner Luft ( $\lambda = \infty$ ) und mit reinem Kraftstoff ( $\lambda = 0$ ) vorkommen [29, 121]. Die Verbrennung findet im engen Bereich von  $0,3 < \lambda < 1,5$  an der Tropfen-Luft-Grenze statt.

Die Betriebsbedingungen (Luftverhältnis, Kompressionsdruck und Verbrennungstemperatur) sowie die spezifischen Bestandteile des Kraftstoffs beeinflussen die Zusammensetzung des Rohabgases. In Abbildung 2.1 wird der Einfluss des Luftverhältnisses auf die Schadstoffemissionen für Ottomotoren dargestellt.

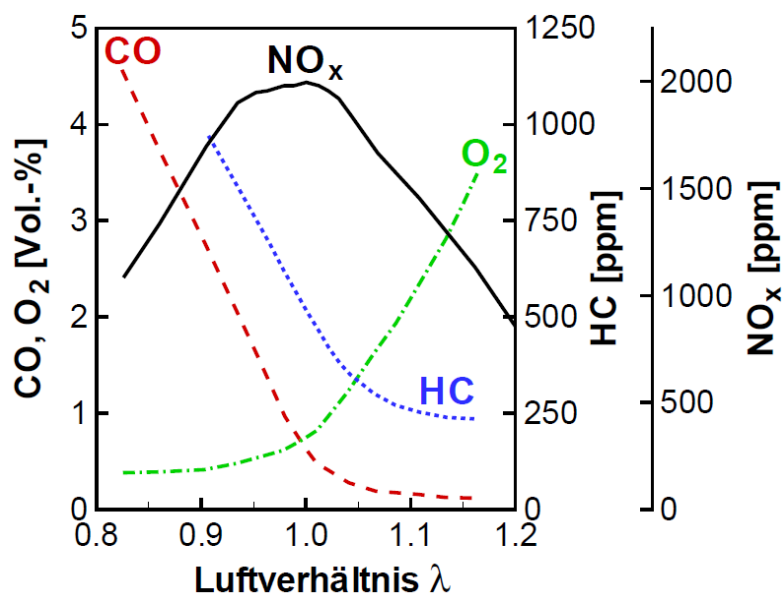


Abbildung 2.1: Abhängigkeit der Schadstoffemissionen vom Luftverhältnis bei Ottomotoren [79]

Für Luftzahlen  $\lambda \geq 1$  ist theoretisch ausreichend Sauerstoff für eine vollständige Verbrennung vorhanden. Unter realen Bedingungen begrenzt das chemische Gleichgewicht der Reaktionen den Umsatz, so dass diese immer unvollständig ablaufen und damit eine gewisse Menge an CO

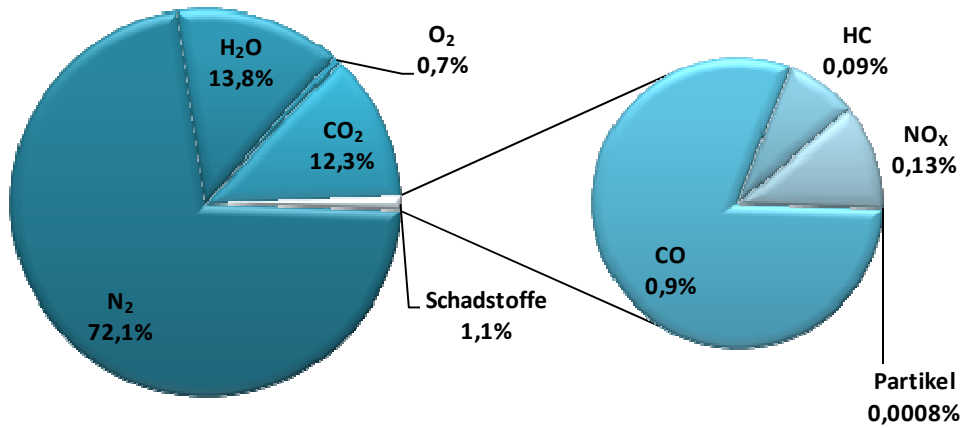
## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

und HC im Rohabgas vorliegt [79]. Bei Luftverhältnissen  $\lambda < 1$  kann der Kraftstoff infolge von Sauerstoffmangel nicht vollständig verbrennen. Darüber hinaus ist die unvollständige Verbrennung als Folge zu kurzer Reaktionszeiten, nicht verdampfter Kraftstofftropfen oder auch inhomogener Vermischung zu berücksichtigen. Die Bildung von HC, CO und NO<sub>x</sub> wird vom lokalen Luftverhältnis und der zugehörigen Verbrennungstemperatur bestimmt. Bei kleinen Luftzahlen steigt der Anteil an Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid, während Sauerstoffüberschuss die Stickoxidbildung begünstigt.

Das unvermeidbare Endprodukt jeder vollständigen Oxidation kohlenwasserstoffbasierter Kraftstoffe ist das Treibhausgas Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>). Aufgrund der fehlenden Toxizität für den menschlichen Organismus wird es in diesem Zusammenhang nicht als Schadstoff definiert. Jedoch ist es zu 60% für den anthropogenen Treibhauseffekt verantwortlich und trägt damit stark zur globalen Erwärmung sowie Versauerung der Meere bei. Der Verkehrssektor war im Jahr 2010 für einen Anteil von ca. 20% der weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen verantwortlich. Angesichts dieser Auswirkungen und begrenzter Reserven an fossilen Rohstoffen, ist eine Reduzierung des Verbrauchs, wie beispielsweise durch die Erhöhung der Kraftstoffeffizienz, notwendig [56].

Der Anteil an Schadstoffen im motorischen Abgas beträgt lediglich 1% der Gesamtmenge und hat für die Leistung der Motoren keine Bedeutung. Die Zusammensetzung des Rohabgases variiert in Abhängigkeit von den Motorentypen, den Betriebsbedingungen und dem Treibstoff. Die Schadstoffemissionen weisen allerdings unterschiedliche Gefährdungspotentiale für die menschliche Gesundheit und die Umwelt auf und werden im Folgenden gesondert betrachtet. Die Abbildung 2.2 zeigt exemplarisch die Abgaszusammensetzung konventioneller Otto- und Dieselmotoren. Während bei Dieselmotoren vor allem die Reduzierung von Stickoxiden und Partikeln im Vordergrund steht, dominiert Kohlenmonoxid die Herausforderung in der Abgasnachbehandlung von Ottomotoren [79].

### Ottomotor



### Dieselmotor

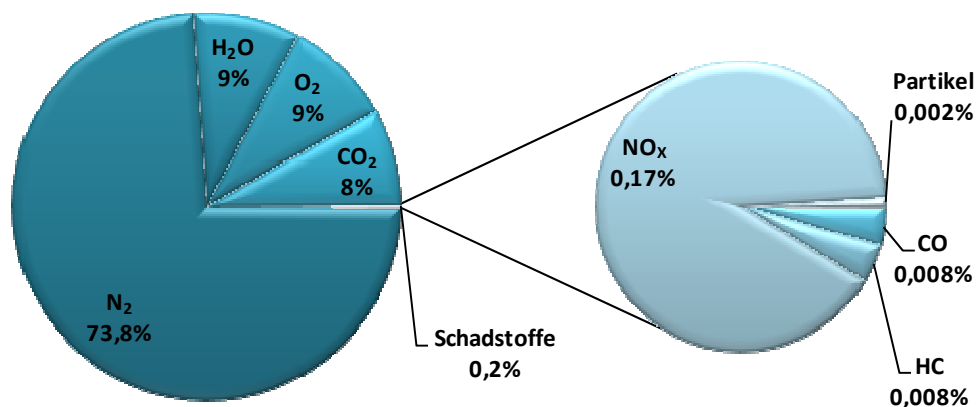


Abbildung 2.2: Rohemissionen von konventionellen Otto- und Dieselmotoren (Vol.-%) [79]

### Kohlenwasserstoffe (HC)

Das Rohabgas enthält diverse Kohlenwasserstoffe, die aus der unvollständigen Umsetzung des Treibstoffes stammen und aus unterschiedlichen Aliphaten, Olefinen und Aromaten bestehen [34]. In Abbildung 2.3 ist die Entstehung der Kohlenwasserstoffe durch die wesentlichen Effekte der HC-Speicherung und des Quenchens dargestellt. Die HC-Speicherung ergibt sich aus der Löslichkeit des Kraftstoffs im Schmieröl an den Zylinderwänden, der Speicherung in funktions-

## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

bedingten Spalten im Brennraum und der Anlagerung von Kohlenwasserstoffen an Brennraumablagerungen. Weiter werden Wall- und Flame-Quenching unterschieden. Bricht die Verbrennung, bedingt durch die lokale Gemischzusammensetzung oder Ladungsbewegung, im Inneren des Brennraumes ab, spricht man von Flame-Quenching. Beim Wall-Quenching erlischt die Flamme als Folge niedrigerer Temperaturen in der Nähe der Zylinderwand. Eine weitere Ursache erhöhter HC-Emissionen ist ein Mangel an Oxidationsmittel unter fetten Betriebsbedingungen. Im umgekehrten Fall, bei sehr sauerstoffreicher Umgebung, ergibt sich der Anstieg der HC-Konzentrationen im Abgas aus der schleppenden Verbrennung und Entflammungsaussetzern [51]. Die Auswirkungen der emittierten Kohlenwasserstoffe auf den Menschen reichen von narкотisch bis karzinogen. Alkane, Alkene und Alkine sind praktisch geruchlos, wohingegen aromatischen Verbindungen deutlich wahrnehmbar sind. Ebenfalls auftretende Stoffe wie Aldehyde und Ketone bilden über photosynthetische Prozesse Folgeprodukte und tragen zur Smogbildung bei [29].

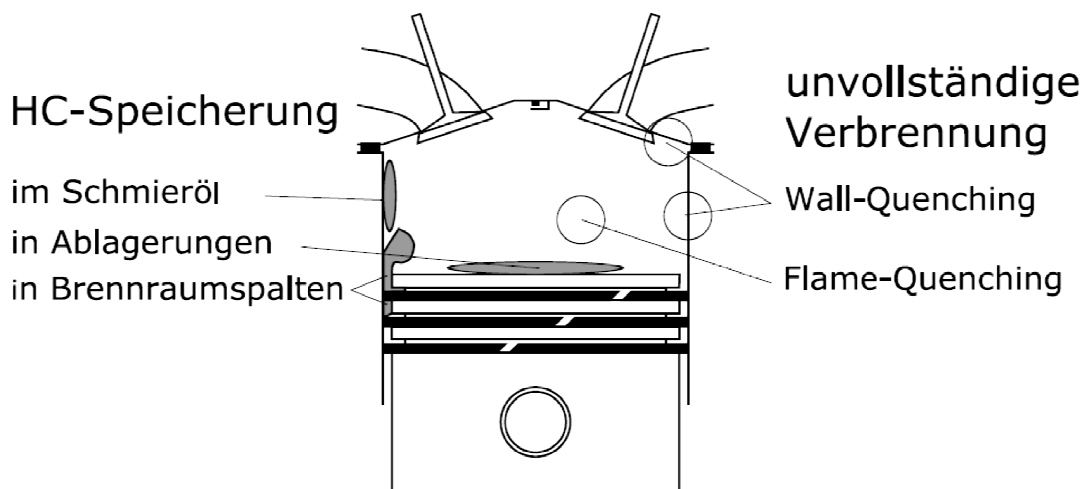


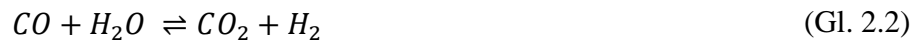
Abbildung 2.3: HC Quellen im Brennraum [52]

### **Kohlenmonoxid (CO)**

Kohlenmonoxid entsteht bei der unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffes durch kurze Reaktionszeiten, geringe Verbrennungstemperaturen und Sauerstoffmangel. CO ist Zwischenprodukt bei der vollständigen Verbrennung des kraftstoffgebundenen Kohlenstoffs mit dem Sau-

## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

erstoff aus der Luft zu  $\text{CO}_2$ . Unter fetten Betriebsbedingungen erfolgt die weitere Oxidation während der Expansion der Verbrennungsgase über die Wassergas-Reaktion, bei der CO mit Wasserdampf zu  $\text{CO}_2$  oxidiert wird.



Unter stöchiometrischen sowie mageren Bedingungen entsteht CO während der Verbrennung durch Dissoziation von  $\text{CO}_2$  und wird bei der anschließenden Expansion wiederum zu  $\text{CO}_2$  oxidiert [33].



Kohlenmonoxid ist ein farb-, geruch- und geschmackloses sowie giftiges Gas. Es wird leicht über die Lunge aufgenommen und gelangt so in den Blutkreislauf. Es verbindet sich mit dem zentralen Eisenatom des Hämoglobins und behindert so den Sauerstofftransport im Blut, was zum Tod durch Erstickung führen kann. Im Mittel gelten Belastungen von mehr als 100 ppm als gesundheitsgefährdend wobei der Arbeitsplatzgrenzwert bei 30 ppm liegt [120].

### Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ )

Die Stickstoffoxide umfassen die Gruppe bei der Verbrennung entstehender Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff, d.h. Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) sowie Distickstoffoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Die Stickoxidbildung erfolgt durch verschiedene Kettenreaktionen, die durch die Reaktionsbedingungen, den Brennstoff und die Prozessführung beeinflusst werden.

Bei der Entstehung von NO wird zwischen drei Bildungsmechanismen unterschieden [60, 128]:

- Thermisches Stickstoffmonoxid (Zeldovich-NO)

Bei sehr hohen Temperaturen ist die Oxidation von atmosphärischem Stickstoff nach dem thermischen Bildungsmechanismus, wie ihn Zeldovich erstmals 1946 beschrieb, die Hauptquelle für die NO-Emissionen. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Aufspaltung der Dreifachbindung an den Stickstoffmolekülen durch Sauerstoffatome, wobei die Ge-

## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

schwindigkeit dieser Reaktion stark temperaturabhängig ist. Thermisches NO bildet sich in nennenswerten Mengen bei Temperaturen über 2200 K.



- Promptes Stickstoffmonoxid (Fenimore-NO)

Dieser Mechanismus, der auf Fenimore von 1979 zurückgeht, ist stark vom Verhältnis von Brennstoff zu Luft abhängig und zeichnet sich dadurch aus, dass NO unter fetten Betriebsbedingungen entsteht. Im Gegensatz zum thermischen NO wird das prompte NO nicht im Bereich des verbrannten Arbeitsmediums sondern an der Flammenfront gebildet. Über den Fenimore-Mechanismus, der auf der Entstehung von Kohlenwasserstoffradikalen beruht, wird NO aus Luftstickstoff gebildet.



Die gebildete Blausäure (HCN) reagiert schnell weiter zu NO [60, 128].

- Brennstoff-Stickstoffmonoxid

Der im Brennstoff enthaltene, chemisch gebundene Stickstoff wird bei der Verbrennung teilweise zu Stickstoffmonoxid umgesetzt. Vor Eintritt in die Flammenfront wird der Stickstoff zunächst in Radikale umgewandelt und anschließend mit dem Luftsauerstoff zu NO oxidiert. Die Reaktion erfolgt meist bei Temperaturen über 800°C. Das Brennstoff-NO wird hauptsächlich bei der Kohleverbrennung emittiert, da selbst in hochwertiger Kohle ca. 1% Stickstoff gebunden ist. In Verbrennungsmotoren trägt das Brennstoff-NO nur in geringem Maße zu den Emissionen bei (ca. 1%), da der Stickstoffanteil in Kraftstoffen von Verbrennungsmotoren sehr niedrig ist (< 0,01 Gew.-%).

## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) wird in der Regel durch die Reaktion von Stickstoffmonoxid mit  $\text{HO}_2$ - und OH-Radikalen gebildet. In der Literatur ist eine Vielzahl von Bildungsmechanismen aufgeführt, die auch zum Teil ein Auftreten des  $\text{NO}_2$  vor der NO-Bildung berücksichtigen [60, 128].  $\text{NO}_2$  kann während der Verbrennung, auf dem Weg zwischen Brennraum und Auspuffrohrmündung sowie in der offenen Atmosphäre gebildet werden. Unter atmosphärischen Bedingungen liegt das chemische Gleichgewicht auf der Seite des Stickstoffdioxids, wohingegen bei Temperaturen über  $650^\circ\text{C}$  nahezu ausschließlich NO vorhanden ist. Dieselmotoren erreichen einen Anteil von 10% bis 30% Stickstoffdioxid an der gesamten Stickoxidmenge [53].

NO ist ein farb- und geruchloses Giftgas, während  $\text{NO}_2$  ein rotbraunes, stechendes und giftiges Gas ist. An der Luft wandelt sich NO langsam zu  $\text{NO}_2$  um. Das als Lachgas bekannte  $\text{N}_2\text{O}$  ist ein geruchloses Treibhausgas, dessen Klimawirkung im Vergleich zu  $\text{CO}_2$  um den Faktor 300 höher ist. Stickoxide nehmen an atmosphärischen Reaktionen teil, die zu saurem Regen, Smog- und Ozon-Bildung führen [14, 29].

### **Rußpartikel (PM)**

Die Bildung von Rußpartikeln ist ein Wachstumsprozess mit Ethin als Initiator, das im Brennraum durch Pyrolyse der Kraftstofftropfen entsteht [84]. Ausgehend von einer polyzyklischen Struktur werden immer weitere Ethinmoleküle angelagert, bis eine graphitische Struktur entsteht. Mehrere überlagerte Schichten erzeugen einen Primärpartikel mit einer typischen Größe zwischen 2 und 10 nm. Die eigentlichen Rußpartikel bilden Agglomerate dieser Partikel, die in Abhängigkeit ihres aerodynamischen Durchmessers unterteilt werden:

- $\text{PM}_{10}$ -Partikel  $d_p < 10 \mu\text{m}$
- Feine Partikel  $d_p < 2,5 \mu\text{m}$
- Ultrafeine Partikel  $d_p < 0,1 \mu\text{m}$
- Nanopartikel  $d_p < 0,05 \mu\text{m}$

Rußpartikel treten in relevanten Konzentrationen nur im Abgas von Diesel- und mager betriebenen Motoren auf. Bei konventionellen Otto-Motoren mit Saugrohreinspritzung spielen sie praktisch keine Rolle. Ein Großteil des bei der Verbrennung entstandenen Rußes wird noch im

## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

Brennraum bei Temperaturen oberhalb von 700°C oxidiert, sobald die Verbrennungsgase mit der Frischluft gemischt werden. Bei Dieselmotoren wird diese Grenztemperatur schnell unterschritten, so dass die verbliebenen Partikel mit dem Abgas ausgestoßen werden. Am Ruß binden sich verbrannte und teilverbrannte Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Kraftstoff- und Schmierölersole sowie Sulfate [29]. In typischem Diesel-Abgas finden sich feine, ultrafeine und Nano-Rußpartikel, die in die Bronchien und Alveolen vordringen können und somit als hochgradig gesundheitsschädlich gelten.



## 2.2 Gesetzliche Abgasvorschriften

Das Problembewusstsein über die komplexen, weltweiten Zusammenhänge von Luftverschmutzungen sowie den CO<sub>2</sub> Emissionen ist unter anderem durch die sichtbar werdenden Folgen der globalen Erwärmung und den Smog in Großstädten in den letzten Jahren stark gewachsen. Aktuell sind für die Europäische Union die Ziele der Luftreinhaltung in der Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa [119] festgelegt. Vor allem die durch den Verkehr verursachten Schadstoffemissionen sind in Industrieländern seit vielen Jahren gesetzlich geregelt. In der EU ist die Grundlage für die Einstufung von Fahrzeugen in Schadstoffklassen der Neue Europäische Fahrzyklus (NEFZ). Er beruht auf einem standardisierten Fahrleistungsprofil um einen möglichst realitätsnahen, durchschnittlichen Fahrbetrieb abzubilden [51]. Die beim NEFZ gemessenen Emissionen für CO, HC, NO<sub>x</sub> und Rußpartikel unterteilen die Fahrzeuge in die verschiedenen EURO-Normen. Die Tabelle 2.1 zeigt die chronologische Entwicklung der gesetzlichen Emissionsgrenzwerte. Mit der Norm EURO 6 werden die Grenzwerte an den aktuellen Stand der Technik angepasst, wobei das Hauptaugenmerk auf der Reduktion von Stickoxiden und Partikeln liegt.

Tabelle 2.1: : Europäische Abgasgrenzwerte für PKW [79]

Norm	Gültigkeit	Schadstoff [mg/km]							
		Ottomotor				Dieselmotor			
		CO	NO <sub>x</sub>	HC+NO <sub>x</sub>	Partikel	CO	NO <sub>x</sub>	HC+NO <sub>x</sub>	Partikel
EURO 1	Jul. 1992	3160	-	1130	-	3160	-	1130	180
EURO 2	Jan. 1996	2200	-	500	-	1000	-	700	80
EURO 3	Jan. 2000	2300	150	350	-	640	500	560	50
EURO 4	Jan. 2005	1000	80	180	-	500	250	300	25
EURO 5	Sep. 2009	1000	60	160	4,5	500	180	230	4,5
EURO 6	Sep. 2014	1000	60	160	4,5	500	80	170	4,5

Eine veränderte Verkehrssituation, neue Fahrzeugklassen und wesentlich dynamischere Nutzungsprofile werden zukünftig eine Anpassung der bestehenden Prüfverfahren erfordern [3]. In Europa wurde deshalb der Fahrzyklus ARTEMIS [2] entwickelt, um der Situation Rechnung zu tragen. Jedoch ist dieser bisher nicht rechtlich verbindlich. Auf internationaler Ebene werden die

## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

Prüfzyklen anhand nationaler Begebenheiten ausgelegt, die sich zum Teil deutlich unterscheiden. Eine Vergleichbarkeit zwischen dem NEFZ, dem FTP 75 (Federal Test Procedure) aus den USA oder dem japanischen 10-15 Mode ist kaum möglich.

Als Herausforderung an die technische Entwicklung der Abgasnachbehandlung gilt die von der IMO (International Maritime Organisation) beschlossene Richtlinie Tier III für Schiffsdieselmotoren [96]. Die zulässigen Emissionsgrenzwerte für Stickoxide können Tabelle 2.2 entnommen werden. Die Einführung der dritten Stufe der Emissionsvorschrift ist für das Jahr 2016 vorgesehen. Sie wird, mit einer geforderten Absenkung der NO<sub>x</sub>-Emissionen um 80 % gegenüber der Tier II, so streng sein, dass sie zunächst nur für bestimmte Zonen (Emission Controlled Area) gilt. Die IMO verhandelt über die weltweite Einführung der ECAs in Küstennähe wie sie bisher in Nord- und Ostsee bestehen. Derzeit konkret geplant sind Zonen an der West- und Ostküste der USA, rund um Hawaii und in Kanada. Für ECAs gilt bereits seit 2010 eine Begrenzung des kraftstoffgebundenen Schwefels von unter 1,0 %, die ab 2015 auf 0,1 Prozent gesenkt wird.

Tabelle 2.2: Emissionsgrenzwerte für NO<sub>x</sub> (IMO) [96]

Tier	Baujahr (Schiff)	Emissionslimit NO <sub>x</sub> [g/kWh]		
		n = Motordrehzahl [rpm]		
		n < 130	n = 130 -1999	n ≥ 2000
I	01.01.2000	17,0	$45 \times n^{-0,2}$	9,8
II	01.01.2011	14,4	$44 \times n^{-0,23}$	7,7
III	01.01.2016*	3,4	$9 \times n^{-0,2}$	2,0

\*unter Vorbehalt, technische Überprüfung 2013/14

### 2.3 Katalytische Abgasnachbehandlung

Zur Verminderung von Schadstoffen in motorischen Abgasen kann grundsätzlich zwischen innermotorischen Maßnahmen und Abgasnachbehandlung unterschieden werden. Innermotorische Eingriffe setzen bereits während der Schadstoffentstehung an. Durch eine gezielte Steuerung von Gemischbildung und Verbrennung werden emissionsrelevante Parameter günstig beeinflusst. Durch eine kompakte Brennraumgestaltung oder die Abgasrückführung kann die Abgasqualität ebenso verbessert werden. Der Einflussnahme auf die Schadstoffemissionen sind allerdings Grenzen gesetzt, da relevante Verbrennungskenngrößen gegenläufige Auswirkungen auf die Schadstoffbildung der verschiedenen Komponenten haben [29, 121]. Die Einhaltung der aktuellen Emissionsgrenzwerte kann nur durch den Einsatz katalytischer Abgasnachbehandlung realisiert werden. Hauptsächlich kommen dabei heterogen katalysierte Prozesse zum Einsatz. Katalysatoren sind im Allgemeinen Substanzen, welche die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen erhöhen, ohne selbst eine bleibende stoffliche Veränderung zu erfahren und ohne die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zu beeinflussen. Abbildung 2.4 zeigt die Absenkung der Aktivierungsenergie einer katalysierten Reaktion. Die Edukte der Reaktion adsorbieren auf der Katalysatoroberfläche und durch die neu entstandenen Bindungen werden die Bindungen innerhalb der Reaktanden geschwächt, so dass die erforderliche Energie für die Reaktion verringert wird. Nach Ablauf der Reaktion desorbieren die Reaktionsprodukte.

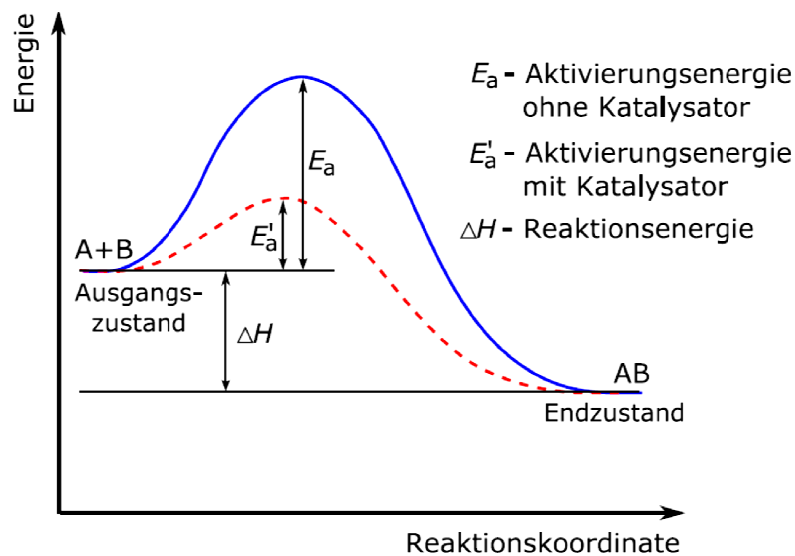


Abbildung 2.4: Aktivierungsenergien einer katalytischen und nichtkatalytischen Reaktion [81]

## 2.4 Aufbau von Abgaskatalysatoren

In der Abgasnachbehandlung sind zwei Typen von Katalysatoren technisch relevant, zum einen der beschichtete, monolithische Wabenkörper und zum anderen das Vollextrudat aus katalytisch aktivem Material.

Sie setzen sich im Allgemeinen aus drei Teilen zusammen:

- Der monolithische (wabenförmige) Keramikträger, auf dem die katalytisch aktive Substanz aufgebracht ist  
bzw.  
das wabenförmige Vollextrudat.
- Die Isolierungsmatte zwischen Katalysator und Gehäuse, die auch die bruchfeste Lagerung sicherstellt und Variationen der Abmaße ausgleicht.
- Das Metallgehäuse, als Schutz vor äußeren Einflüssen und Beschädigungen.

Der Aufbau eines typischen Abgaskatalysators ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Der Monolith besteht aus mehreren parallelen Kanälen mit unterschiedlichen Querschnitten, die von rechteckig bis rund reichen. Die katalytisch aktiven Materialien werden in der Regel mit Hilfe des sogenannten Washcoat auf den Träger aufgebracht. Dieser bildet eine poröse Struktur, die die spezifische Oberfläche des Trägers vergrößert. Überwiegend kommen als Aktivkomponenten hochdispergierte Edelmetalle (Platin, Palladium und Rhodium) zum Einsatz auf deren Oberfläche die im Abgas vorhandenen Schadstoffe umgesetzt werden. Die Vollextrudate entsprechen in ihrer Struktur den beschichteten Wabenkörpern wobei hier andere Metallverbindungen, wie z.B. VWT (eine Vanadium-, Wolfram- und Titanoxid Legierung), zum Einsatz kommen [43, 78]. Im Bereich der DeNO<sub>x</sub>-Systeme konnten sich für SCR-Applikationen edelmetallfreie Katalysatoren auf Vanadiumoxid- bzw. Kupfer und Eisen-Zeolith-Basis durchsetzen [34]. Daneben werden auch andere Trägertypen wie Schwämme, Pellets oder Metallfolien im Bereich der Abgasnachbehandlung verwendet, deren Einsatzgebiet jedoch begrenzt ist. Der Vorteil monolithischer Strukturen ist ein niedriger Strömungswiderstand im Vergleich zu Katalysatorschüttungen.

## Grundlagen der katalytischen Abgasmachbehandlung

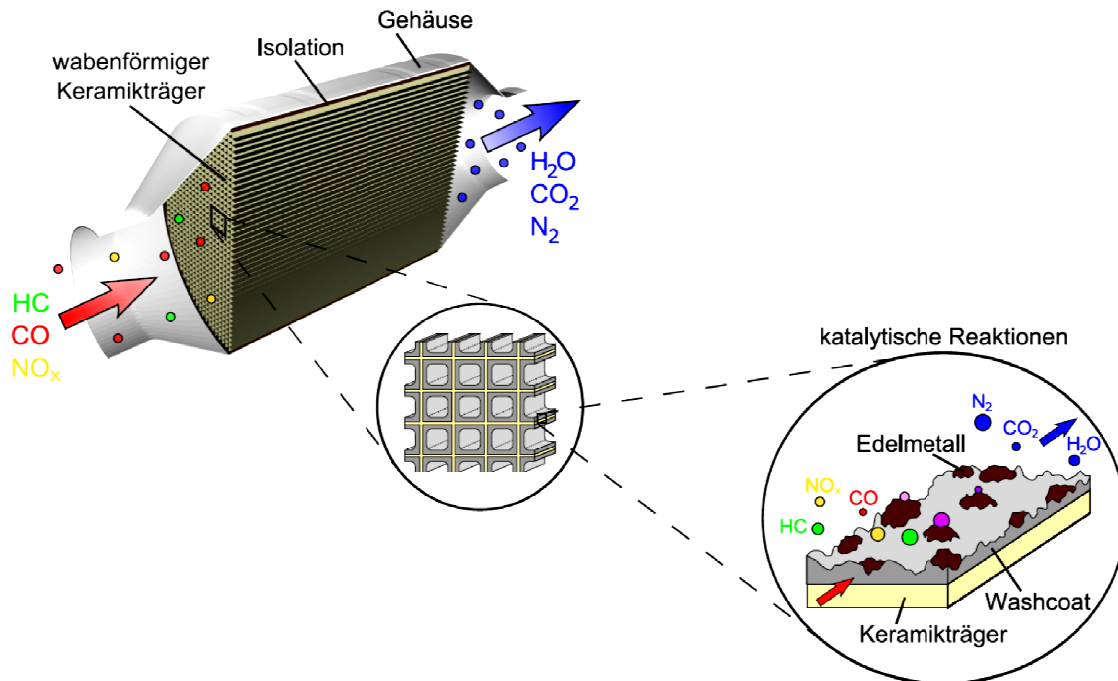


Abbildung 2.5: Aufbau eines typischen Abgaskatalysators [81]

Die Effektivität eines monolithischen Katalysators hängt maßgeblich von der Größe der katalytisch aktiven Oberfläche im Verhältnis zum Volumen ab. Dies kann durch einen geeigneten Washcoat oder eine hohe Kanaldichte erreicht werden. Der Anstieg des Strömungswiderstandes begrenzt diese Option. Abhängig vom Anwendungsgebiet werden heute Zelldichten zwischen 25 und 1200 cpsi (cells per square inch, Zellen/inch<sup>2</sup>) realisiert [28, 33]. Mit dünneren Kanalwänden lässt sich die spezifische Oberfläche ebenfalls vergrößern, wobei hier die thermische und mechanische Stabilität die limitierenden Größen sind. Übliche Wandstärken liegen im Bereich zwischen 2 und 10 mil (1 mil = 25,4 µm = 1/1000 inch) [33].

Monolithische Wabenkörper bestehen hauptsächlich aus Cordierit, einem Magnesium-Aluminium-Silikat. Seine Eigenschaften - wie geringe thermische Ausdehnung und Leitfähigkeit, hohe Thermoschockbeständigkeit, chemische Beständigkeit, mechanische Druckfestigkeit sowie thermische Stabilität bis 1200°C - machen es zum bevorzugten Werkstoff. Aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche von ca. 0,7 m<sup>2</sup>/g werden die Kanäle des monolithischen Trägers mit verschiedenen Metalloxiden aus Aluminium, Cer, Zirkon, Titan oder Silizium beschichtet, wo-

durch die Oberfläche signifikant erhöht wird. Die spezifische Oberfläche des häufig eingesetzten Materials  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  liegt im Bereich zwischen 100 und 200  $\text{m}^2/\text{g}$ . Die Anforderungen an den Washcoat sind sehr vielfältig, so dass auch andere Faktoren wie Vergiftungsresistenz, Haftung auf dem Trägermaterial, Beständigkeit gegenüber Phasenumwandlungen und Synergieeffekte mit dem katalytisch aktiven Material berücksichtigt werden müssen. Die mit dem Washcoat aufgebracht hochdispertierten Edelmetallpartikel weisen charakteristische Eigenschaften auf. So werden Platin und Palladium gute Oxidationseigenschaften zugeschrieben, während Rhodium für die Reduktion von Stickoxiden besonders gut geeignet ist. Die Wahl und Kombination der Aktiv- und Speicherkomponenten hängt von der speziellen Anwendung und dem Preis der Rohstoffe ab, wobei die Gesamtbeladung mit Edelmetall serienmäßiger Abgaskatalysatoren zwischen 30 und 300  $\text{g}/\text{ft}^3$  schwankt [43]. Die Wirtschaftlichkeit bei der Produktion von Katalysatoren hängt ganz entscheidend von den Rohstoffkosten der Edelmetalle ab. Im Durchschnitt der letzten 3 Jahre lag der Preis für Palladium bei ca. 700 USD je Feinunze, für Platin bei 1600 USD je Feinunze und bei Rhodium sank er kontinuierlich von 2500 auf 1000 USD je Feinunze. Dabei müssen zum Teil gravierende kurzfristige Preisschwankungen in der Planung berücksichtigt werden. Der monolithische Wabenkörper wird von einer Isolationsschicht und einem Metallgehäuse umhüllt, das auch als Canning bezeichnet wird. Die Isolation besteht meist aus Quellmatten, die sich aus 45-60 Gew.-% Glimmer (Vermiculite) und 30-45 Gew.-% Aluminium-Silikat-Fasern zusammensetzen [43]. Sie schützt den Wabenkörper vor mechanischen Beschädigungen, verhindert Bypassströmungen und gleicht Größenunterschiede aufgrund verschiedener Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien aus. Die Aufgabe des Canning besteht in der bruchsicheren Lagerung des monolithischen Trägers, der gleichmäßigen Abgasverteilung über den Monolithquerschnitt durch optimale Gestaltung der Einlass- und Auslasstrichter sowie einer Verringerung der Wärmeverluste durch Wärmestrahlung.

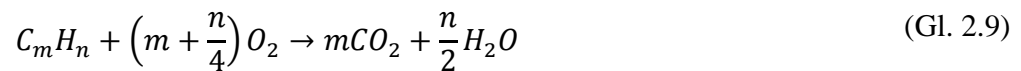
## **2.5 Katalysatortypen**

### **2.5.1 Drei-Wege-Katalysator**

Heute stellen Drei-Wege-Katalysatoren (TWC = Three-Way-Catalyst) die effizienteste Möglichkeit zur Minimierung der Emissionen bei stöchiometrisch betriebenen Otto-Motoren dar. Die Reaktionen finden auf den Oberflächen der katalytisch aktiven Komponenten Pt, Pd und Rh statt

## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

(siehe Kapitel 2.4). Die Umsetzung der Schadstoffe Kohlenwasserstoff, Kohlenmonoxid und der Stickoxide wird anhand folgender Globalreaktionen beschrieben:



Der angestrebte Betriebszustand für einen Drei-Wege-Katalysator liegt, wie in Abbildung 2.6 dargestellt, im engen Bereich um das Luftverhältnis  $\lambda = 1$ , da hier der maximale Umsatz aller drei Schadstoffe ermöglicht wird. Bei einem Luftverhältnis  $\lambda < 1$  steht nicht genügend Sauerstoff für die vollständige Oxidation von HC und CO zur Verfügung. Dagegen führt ein magerer Zustand ( $\lambda > 1$ ) zu erhöhten Stickoxidemissionen da durch die vollständige Oxidation von HC und CO die Reduktionsmittel nicht in ausreichender Menge im Abgas vorhanden sind.

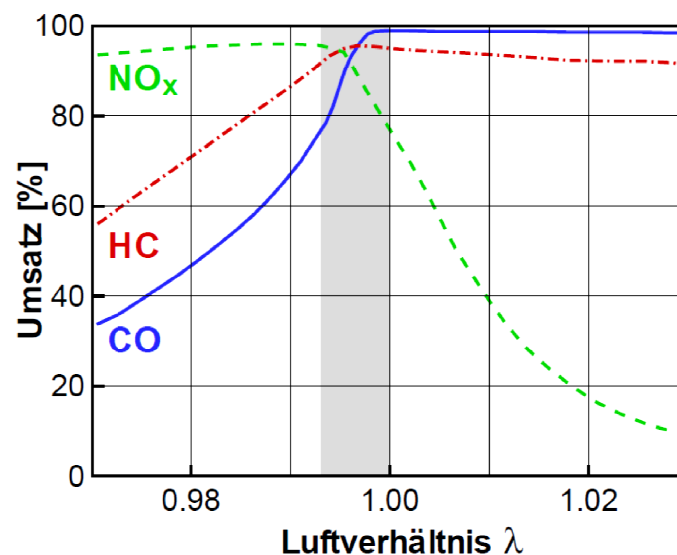


Abbildung 2.6: Abhängigkeit der Schadstoffemissionen vom Luftverhältnis bei Ottomotoren [69]

## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

Aus diesem Grund ist der Motorbetrieb unter homogenen stöchiometrischen Bedingungen entscheidend für die Emission an Schadstoffen und wird mit Hilfe der Lambda-Sonde geregelt [33, 123]. Die wechselnden Betriebszustände im dynamischen Fahrbetrieb erfordern einen Sauerstoffspeicher, um gleichbleibend hohe Umsätze dauerhaft zu gewährleisten. Diese Fähigkeit wird im Fall des Drei-Wege-Katalysators durch Zusatzkomponenten im Washcoat, wie Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ) oder Zirkon-Cer-Mischoxid ( $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ ), sichergestellt [117]. Bei magerer Gaszusammensetzung wird überschüssiger Sauerstoff gespeichert wohingegen bei fetten Gemischen die Regeneration des Sauerstoffspeichers erfolgt.

Sauerstoffeinspeicherung unter mageren Bedingungen:



Speicherregeneration unter fetten Bedingungen:



Cerioxid kristallisiert in der Fluorit-Struktur, in der die Cer-Atome eine kubisch dichteste Packung bilden und alle Tetraederlücken von Sauerstoffatomen besetzt sind [117]. Eine Besonderheit dieser Struktur ist die hohe Stabilität selbst bei Sauerstoffverlust und daraus resultierenden Sauerstoff-Fehlstellen. Dies hat zur Folge, dass  $\text{CeO}_{2-x}$  leicht wieder zu  $\text{CeO}_2$  oxidiert werden kann.



### 2.5.2 Dieseloxydationskatalysator

Dieselmotoren werden grundsätzlich unter mageren Bedingungen betrieben, so dass die generell niedrigen Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemissionen fast vollständig durch einen Dieseloxydationskatalysator (DOC) umgesetzt werden können. Außerdem wird in sauerstoffreicher Umgebung NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert, was für die Funktionalität nachgeschalteter Abgassysteme (Partikelfilter, NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren, SCR-Katalysatoren) von großer Bedeutung ist [29]. Als katalytisch aktive Komponente kommt typischerweise Platin zum Einsatz [43]. Dieseloxydationskatalysatoren sind äußerst anfällig gegenüber einer Vergiftung der Oberfläche mit Schwefel, die aus der Oxidation von im Abgas enthaltenem SO<sub>2</sub> zu Schwefelsäure entsteht.

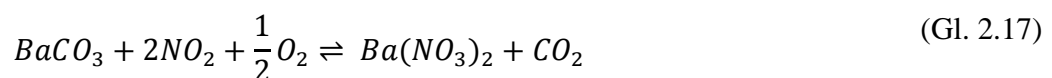
### 2.5.3 NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator

Stickoxide aus Dieselmotoren und mager betriebenen Ottomotoren mit Ladungsschichtung können weder mit dem Drei-Wege-Katalysator noch mit dem Dieseloxydationskatalysator umgesetzt werden. Eine Möglichkeit, die ohne weitere Betriebsstoffe auskommt, bietet der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator (NSC) [51]. Der Aufbau entspricht prinzipiell dem Drei-Wege-System mit Platin und Rhodium als aktive Komponente, denen ein Zusatz aus Alkali- bzw. Erdalkalimetallen als Stickoxidspeicher dient. Im stöchiometrischen Betrieb unterscheiden sich TWC und NSC bei der Umsetzung der Schadstoffe nicht. In der mageren Phase zeigt sich die Speicherfunktion des Bariums, welches im Betrieb als Bariumcarbonat (BaCO<sub>3</sub>) vorliegt und in 4 Schritten beschrieben wird:

1. Das im Abgas vorhandene NO wird an der Edelmetallkomponente zu NO<sub>2</sub> oxidiert:



2. NO<sub>2</sub> wird anschließend in der Speicherkomponente als Bariumnitrat gespeichert:



## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

3. Der Katalysator wird in regelmäßigen Intervallen regeneriert, indem kurzzeitig ein fettes Kraftstoff-Luft-Gemisch zugeführt wird. Dabei werden die gespeicherten Stickoxide freigesetzt:



4. Die freigesetzten Stickoxide werden mit Hilfe der im fetten Gemisch in ausreichendem Maße vorhandenen Reduktionsmittel Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff reduziert:

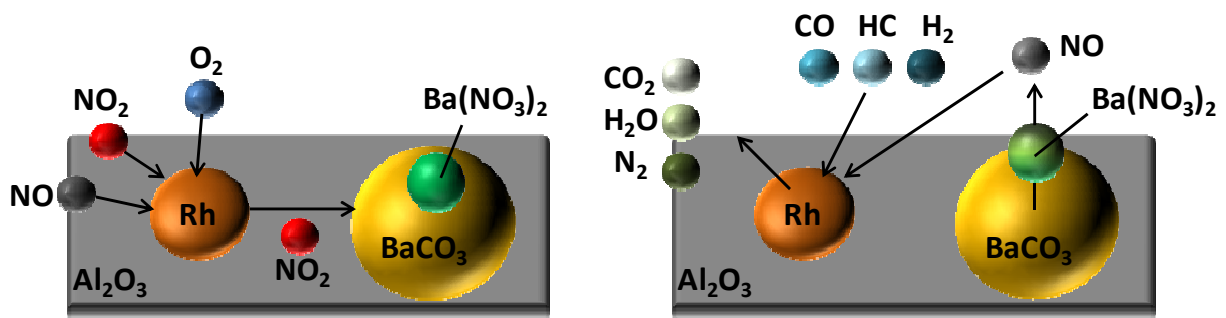
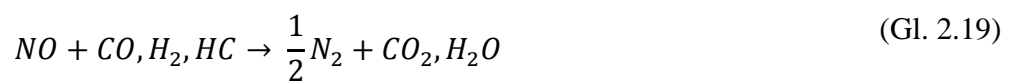


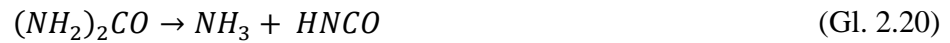
Abbildung 2.7: Funktionsweise eines NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators [50, 69, 135]

### 2.5.4 SCR Katalysatoren

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) stellt ein weiteres Konzept zur Minimierung von Stickoxiden dar. Bei diesem Verfahren wird NO<sub>x</sub> in sauerstoffreichem Abgas durch selektiv wirkende Reduktionsmittel reduziert. Selektiv bedeutet in diesem Fall, dass das Reduktionsmittel eher mit dem Sauerstoff der Stickoxide als dem molekularen Sauerstoff des Abgases reagiert [64]. Üblicherweise kommt Ammoniak (NH<sub>3</sub>) zum Einsatz. Aufgrund seines Gefahrenpotentials wird Ammoniak nicht direkt verwendet, sondern in Form einer leicht handhabbaren Harnstofflösung. Durch Thermolyse und Hydrolyse wird Harnstoff zunächst zu Ammoniak umgesetzt. Das folgende Reaktionsschema zeigt die Reduktion der Stickoxide [54]:

## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

### 1. Thermolyse des Harnstoffs

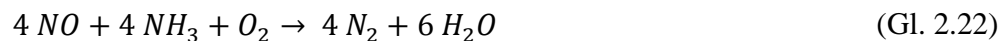


### 2. Hydrolyse der Isocyan säure (HNCO)

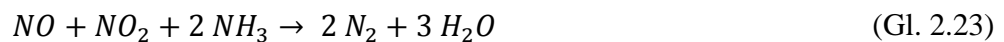


In sauerstoffreichem Abgas werden die Stickoxide an der katalytischen Oberfläche nach folgenden Reaktionen umgesetzt:

### 3. „Standard-SCR“



### 4. „Fast-SCR“



### 5. „NO<sub>2</sub>-SCR“



Die Harnstofflösung wird kommerziell unter dem Markennamen AdBlue vertrieben. Die SCR-Technologie ist zwar mit zusätzlichem, technischen Aufwand und Kosten verbunden, bleibt aber bisher die einzig nennenswerte Möglichkeit die anspruchsvollen Emissionsgrenzwerte zu erreichen. Dies gilt schon länger für Nutzfahrzeuge und rückt auch immer mehr für PKWs in den Fokus [15]. Für den Bereich großer Dieselmotoren, wie sie in Schiffen eingesetzt werden, sind aktuell technische Weiterentwicklungen des SCR-Verfahrens notwendig, um mit den gesetzlichen Anforderungen Schritt halten zu können (siehe Kapitel 2.6).

### 2.5.5 Dieselpartikelfilter

Die emittierten Rußpartikel des Motors werden mit Hilfe von Dieselpartikelfiltern (DPF) aus dem Abgasstrom entfernt. Typischerweise bestehen diese Filter aus Siliziumcarbid oder Cordierit, die aus mehreren parallelen Kanälen mit einer Wandstärke von 300-400 µm aufgebaut sind und eine Zelldichte zwischen 100 und 300 cpsi aufweisen [29]. Die benachbarten Kanäle sind wechselseitig verschlossen und das strömende Abgas muss durch die porösen Kanalwände hindurch diffundieren. Dabei bleiben die Rußpartikel an den Porenwänden (Tiefenfilterung) haften oder lagern sich auf den Oberflächen der Kanalwände in der Form einer Rußschicht (Oberflächenfilterung) an. Die steigende Beladung des Filters erhöht den Gegendruck und erfordert eine regelmäßige Regeneration. Der Ruß im Dieselpartikelfilter wird bei Temperaturen von ca. 600°C verbrannt. Um die thermische Belastung der Abgaskomponenten so gering wie möglich zu halten, werden DPFs katalytisch beschichtet damit die Aktivierungsenergie der Rußverbrennung abgesenkt wird [43].

### 2.5.6 Wechselwirkung der Abgasnachbehandlungssysteme

Moderne Abgasnachbehandlungssysteme kombinieren die bisher vorgestellten Systeme in Abhängigkeit der Anforderungen und Anwendungsgebiete. Die Folge dieser seriellen Katalysatoranordnung ist eine thermische und eine schadstoffbedingte Kopplung der einzelnen Komponenten.

Die ablaufenden chemischen Prozesse benötigen für einen hohen Umsatzgrad eine gewisse, minimale Reaktionstemperatur. An jeder Komponente entlang des Abgasstranges entstehen Wärmeverluste im Abgas aufgrund der Rohre und Gehäuse an die Umgebung. Deshalb sollten die Komponenten möglichst motornah platziert werden. Zum Teil sind zusätzliche, auch elektrische Heizungen bzw. katalytische Brenner notwendig, wie beispielsweise für die Regenerationsphase eines DPF [84].

Das Zusammenspiel und die Reihenfolge der Komponenten sind bei der Umsetzung aller Schadstoffe von entsprechend großer Bedeutung. Die jeweils im Abgas verbliebenen Bestandteile könnten für die nächste Stufe sowohl störend als auch fördernd wirken. Zum Beispiel reduzieren HC und CO das Stickstoffdioxid wieder zu Stickstoffmonoxid und verschlechtern damit den Wirkungsgrad von NSC bzw. SCR-System. Die Vor- und Nachteile der relativen Anordnung

## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

müssen abgewogen und zum Teil mit zusätzlichem, technischem Aufwand behoben werden. Wird ein Dieselpartikelfilter vor einem DeNO<sub>x</sub>-System platziert, so wird die Rußbelastung durch die stetige, passive Regeneration mit NO<sub>2</sub> verringert und damit werden die Abstände der Regenerationsintervalle größer. Außerdem ist es in dieser Anordnung leichter, den DPF auf Regenerationstemperatur zu bringen, da keine Wärmeverluste durch eine vorgeschaltete NSC- oder SCR-Komponente entstehen. Der Nachteil an dieser Prozessführung ist der Temperaturverlust durch die große Wärmekapazität des DPF. Die notwendige Betriebstemperatur für das DeNO<sub>x</sub>-System wird erst nach gewisser Zeit erreicht, so dass zusätzliche Heizmaßnahmen vorgesehen werden müssen. Im umgekehrten Fall, der katalytisch beschichtete DPF befindet sich hinter dem NSC- oder SCR-Katalysator, werden die Rußablagerungen viel schneller einen Filterkuchen aufbauen, der durch häufige Regenerationsphasen abgebaut werden muss. Eine optimale Anordnung ist immer abhängig von der Applikation und den Betriebszuständen.

Aus finanziellen und technischen Gründen wird das Erreichen der Emissionsziele mit einer möglichst geringen Anzahl an Abgasnachbehandlungskomponenten angestrebt. Das Verhältnis zwischen Ruß- und NO<sub>x</sub> ist über motorische Maßnahmen beeinflussbar (Ruß-NO<sub>x</sub>-Trade-Off) [84]. Die Ausnutzung dieser motorischen Betriebsparameter führt zu zwei Möglichkeiten für die Systemauslegung. Auf der einen Seite steht die rußoptimierte Verbrennung mit einem hohen NO<sub>x</sub>-Ausstoß, der durch Zusatzsysteme gesenkt werden muss. Der Vorteil liegt in einem gesenkten Kraftstoffverbrauch da kein DPF notwendig ist, der die Motorleistung senkt. Auf der anderen Seite steht die NO<sub>x</sub>-optimierte Verbrennung, bei der ein Partikelfilter eingesetzt werden muss. Dabei kann dann auf zusätzliche SCR-Systeme mit weiteren Betriebsstoffen und Heizungen verzichtet werden. Langfristig werden jedoch beide Schadstoffe soweit reduziert werden müssen, dass nur eine Kombination dieser Technologien zur Einhaltung der Emissionsgrenzwerte führen kann.

## 2.6 Pre-Turbo SCR

Die Einhaltung der Grenzwerte für Großdieselmotoren im maritimen Sektor (siehe Kapitel 2.2) erfordert die Entwicklung neuer Strategien für die Abgasnachbehandlung. Eine reine Vergrößerung der Katalysatoren würde nicht nur die Herstellkosten beträchtlich erhöhen, sondern hätte auch technische Auswirkungen, die mit Zusatzkosten verbunden sind. Der erhöhte Platzbedarf, eine gesenkte Motorenleistung durch gesteigerten Gegendruck sowie der zunehmende Kraft- und Betriebsstoffverbrauch verringern die Wirtschaftlichkeit dieser Option.

Eine Alternative, um die geforderte Reduktion der Stickoxide bei gleichzeitiger Kostensenkung erreichen zu können, stellt die Pre-Turbo SCR Technologie dar. Dabei wird die bisher standardmäßige Anordnung der Abgasanlage dahingehend verändert, dass der SCR Katalysator vor dem Turbolader angebracht wird. Die Abbildung 2.8 zeigt exemplarisch die technische Umrüstung für die Pre-Turbo SCR Technologie bei einem Dieselmotor mit serienmäßiger Abgasnachbehandlung.

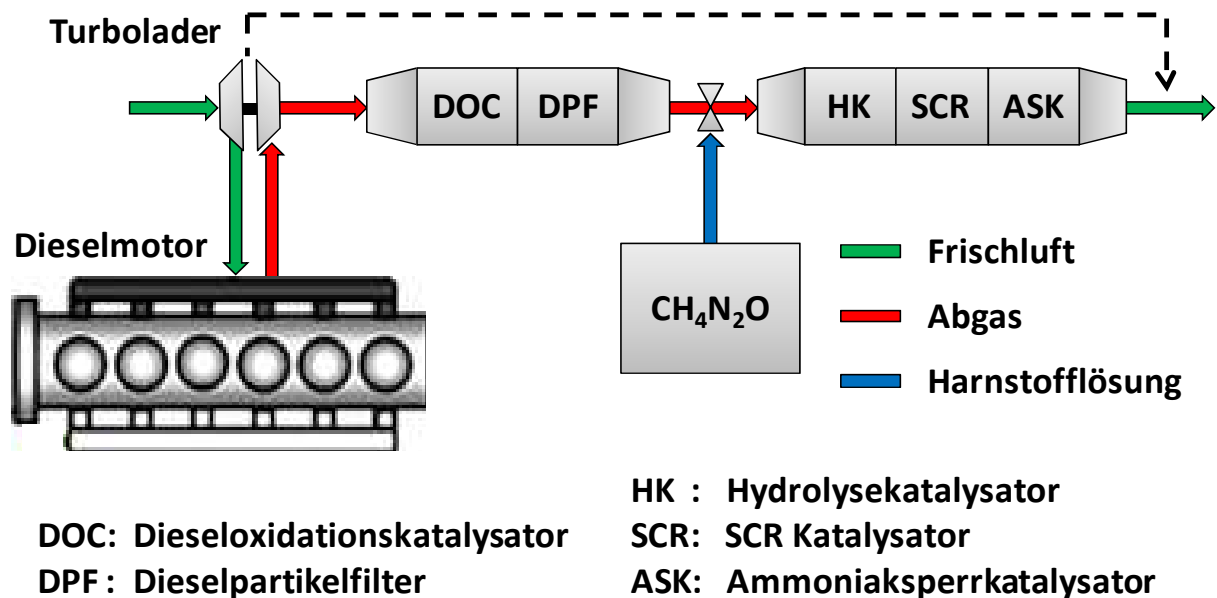


Abbildung 2.8: Schema eines Dieselmotors mit umfassender Abgasnachbehandlung  
 – Idee der Pre-Turbo SCR Technologie

## 2.7 Katalysatordeaktivierung

Der Lebenszyklus eines Abgaskatalysators ist geprägt von der Abnahme der katalytischen Aktivität. Dieser als Deaktivierung oder Alterung bezeichnete Vorgang äußert sich vor allem im Rückgang der Schadstoffumsätze, dessen Ursache im Folgenden sowohl auf thermische als auch auf chemische Prozesse zurückgeführt wird.

Im realen Fahrbetrieb haben Laufleistung, Temperatur, Gasatmosphäre und Vergiftungen entscheidenden Einfluss auf den Alterungszustand der Katalysatoren. Aus der Art und Intensität der Deaktivierung resultieren sehr unterschiedliche Umsatzverhalten und charakteristische Temperaturprofile. Der Aktivitätsverlust der Katalysatorsysteme muss sowohl bei der Auslegung als auch bei der Betriebsstrategie beachtet werden, um eine Langzeitstabilität der Abgasnachbehandlungskomponenten zu gewährleisten. Ebenso muss die Einhaltung der gesetzlichen Emissionsvorschriften auch für gealterte Katalysatoren sichergestellt sein. Anhand zeitreduzierter Alterungsprozeduren kann die thermische Stabilität und das Aktivitätsverhalten bewertet und für die Systemauslegung genutzt werden. Es werden folgende Methoden unterschieden: Alterung im Straßengebrauch, Motorenprüfstandalterung und Ofenalterung [68]. Katalysatoren aus Felderprobungsfahrzeugen liefern zwar realitätsnahe, aber gleichzeitig auch die kosten- und zeitintensivsten Proben, so dass diese Art der Alterung erfolversprechenden Einzelerien vorbehalten bleibt. Am Motorenprüfstand lassen sich sämtliche Arten der thermischen Belastung und der chemischen Vergiftung in viel kürzerer Zeit verwirklichen. Durch separate Dosierung der Additive und variierende Fahrzyklen werden die Bildung von Ablagerungen auf der katalytischen Oberfläche und der Aktivitätsverlust signifikant beschleunigt [70]. Daneben ist die thermische bzw. hydrothermale Ofenalterung die schnellste und kostengünstigste Alternative. Sie basiert auf der Annahme, dass die temperaturbedingte Alterung überwiegend durch die maximalen Temperaturen innerhalb des Katalysators verursacht wird. Eine zum realen Betrieb in Dauer und Temperaturniveau vergleichbare Ofenalterung stellt eine Möglichkeit dar, die thermischen Effekte mit geringem Zeitaufwand abzubilden. Die chemische Alterung sowie die im Realbetrieb auftretenden lokalen Aktivitätsunterschiede werden hierbei nicht berücksichtigt. Lassi et al. folgerten aus ihren Untersuchungen von am Motorenprüfstand gealterter Katalysatoren und durch Ofenalterung behandelte Katalysatoren, dass die thermische Alterung, mit ihren verschiedenen Aus-

wirkungen auf die Edelmetalle und den Washcoat, als Hauptursache für die Abnahme der katalytischen Aktivität gesehen werden kann [74].

### 2.7.1 Thermische Alterung

Die thermische Alterung von Abgaskatalysatoren, die hochdispergierte Edelmetalle als katalytisch aktive Komponenten enthalten, umfasst verschiedene Effekte thermisch bedingter Prozesse wie die Sinterung von Edelmetallen und Washcoat, die Änderungen der metallischen Struktur sowie die Oxidation und die Bildung metallischer Legierungen. Das Ausmaß der Deaktivierung als Folge der thermischen Alterung hängt entscheidend von der Temperatur, der Dauer der Temperaturexposition, der Zusammensetzung der Atmosphäre, der der Katalysator ausgesetzt wird sowie den Katalysatorbestandteilen ab [124].

Als Edelmetallsinterung wird, ab einer Temperatur von 600°C, die Bildung größerer Edelmetallpartikel verstanden die thermodynamisch stabiler sind [104]. Dieser Prozess ist mit einem Rückgang der katalytisch aktiven Oberfläche durch eine Verkleinerung des Oberflächen/Volumen-Verhältnis verbunden [57]. Die Edelmetallsinterung wird im Allgemeinen durch zwei verschiedene Modelle erklärt, dem Atom-Migrationsmodell [37] und dem Kristallit-Migrationsmodell [103]. Das atomare Modell beruht, analog zum Ostwald-Reifungsprozess, auf der Vorstellung, dass einzelne Metallatome von kleineren Kristalliten abgelöst werden und auf der Oberfläche migrieren. Bei ihren Bewegungen kollidieren die Atome bevorzugt mit größeren Partikeln, wodurch die kleinen schrumpfen und die großen weiter wachsen. Beim Kristallit-Migrationsmodell hingegen wird die Edelmetallsinterung durch die Kollision ganzer Partikel erklärt. Im Unterschied zum atomaren Modell migrieren die Edelmetallpartikel als Gesamteinheit über die Oberfläche. Untersuchungen an kommerziellen Drei-Wege-Katalysatoren haben gezeigt, dass oxidative Bedingungen im Gegensatz zu reduzierenden, den Sinterungsprozess begünstigen [124].

Neben der Edelmetallsinterung sind nach Fathali et al. die Reaktionen der Edelmetallkomponenten, die Phasenumwandlungen des Washcoatmaterials sowie die Verminderung der spezifischen Oberfläche des Trägers und der Speicherkomponenten für die thermische Deaktivierung verantwortlich [36]. Ein typischer Washcoat, für die hier betrachteten TWCs, besteht meist aus dem Trägermaterial  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus einer Kombination dispergierter Edelmetalle (Pd und Rh) sowie ver-



## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

schiedenen Zusätzen, wie beispielsweise Speicherkomponenten (Ce, Zr), die zusätzlich als Stabilisatoren fungieren.

Es ist bekannt, dass die Veränderung der chemischen Zustände von Pd und Rh starke Auswirkungen auf die Aktivität und thermische Stabilität der Katalysatoren haben.

Studien zur Reaktion von Palladium mit Sauerstoff auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigten sowohl zwei unterschiedliche Oxide, PdO<sub>x</sub>-Pd und PdO, als auch metallisches Pd auf der Oberfläche. Bei Temperaturen oberhalb von 800°C zersetzten sich die Palladiumoxide vollständig zu metallischem Pd. Die Reoxidation zu PdO und PdO<sub>x</sub> erfolgt bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 550°C und 650°C. Es gibt demzufolge einen Temperaturbereich von mehreren hundert Grad in dem Palladium sowohl als PdO als auch als metallisches Pd vorliegt. Dieses Verhalten wird stark vom Trägermaterial sowie den weiteren Bestandteilen des Washcoats beeinflusst [74].

Entsprechende Untersuchungen mit Rhodium auf einem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Träger zeigten im Temperaturbereich von 500-1050°C verschiedene thermodynamisch stabile Oxide. Bei Temperaturen unterhalb von 650°C liegt Rhodium als hochdispergiertes RhO<sub>2</sub> vor, wohingegen oberhalb dieser Temperatur die Bildung größerer Partikel in Form von Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet wurde. Außerdem wurde eine geringe thermische Stabilität sowie katalytische Aktivität in einer oxidierenden Atmosphäre festgestellt, die auf der Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Träger sowie der Diffusion von Rhodium in das Trägermaterial beruhen. Die Rolle von Rhodium bei der Alterung ist, vor allem im Hinblick auf die Wechselwirkungen mit den anderen aktiven Komponenten sowie dem Trägermaterial, bisher nicht vollständig aufgeklärt [74].

Daneben steht zusätzlich die Verminderung der katalytischen Aktivität durch eine Verringerung der spezifischen Oberfläche des Trägermaterials ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Dieser Effekt wird durch eine sukzessive Verkleinerung der Poren aufgrund der Sinterung des Washcoats verursacht, die bis zum Zusammenbruch des Porennetzwerkes führen kann. Weiterhin besteht die Möglichkeit unerwünschter Phasenumwandlungen des Trägermaterials. Diese Modifikation ist zwar thermodynamisch stabiler führt jedoch ebenfalls zu einer Verminderung der spezifischen Oberfläche [114]. Die Sinterung des porösen Trägermaterials kann durch den Zusatz von Stabilisatoren wie CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> oder ZrO<sub>2</sub> vermindert werden. Insbesondere trägt Cer dazu bei, sowohl die  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oberfläche durch Bildung von Mischoxiden zu stabilisieren als auch die Beständigkeit der Edelmetalle gegenüber hohen Temperaturen zu vergrößern [49].

### 2.7.2 Chemische Alterung

Ein weiterer Prozess, die chemische Alterung, resultiert überwiegend aus reaktiven Verbindungen im Kraftstoff oder Motorenöl, zu denen vor allem Schwefel und Phosphor zählen [83, 89]. Eine Akkumulation der anorganischen Bestandteile auf der Oberfläche führt zu einer Blockierung der aktiven Zentren und dem Verlust katalytischer Aktivität [4]. Bereits ein geringer Grad an Verunreinigungen kann zu einer beträchtlichen Katalysatorvergiftung führen, da die Wechselwirkungen zwischen den aktiven Zentren und den unerwünschten Substanzen meist sehr stark und irreversibel sind [13].

Der katalytische Aktivitätsverlust durch Chemisorption von Fremdstoffen auf den aktiven Zentren oder durch Bildung von inaktiven Legierungen wird als selektive Vergiftung bezeichnet. Die Katalysatoraktivität kann in diesem Fall durch Wärmezufuhr wieder hergestellt werden. Im Vergleich dazu wird die nicht-selektive Vergiftung durch Ablagerung von Verschmutzungsstoffen auf dem Katalysator hervorgerufen. Diese Rückstände verringern die katalytisch aktive Oberfläche und den Zugang zu den aktiven Zentren im Washcoat [49].

Die Vergiftung mit Schwefel erfolgt hauptsächlich durch die Verbrennung kraftstoffgebundener, organischer Verbindungen wie z.B. Thiophenen, die vorwiegend zu Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) und Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ ) umgewandelt werden [89]. Die Schwefelemissionen adsorbieren bei Temperaturen unter  $573^\circ\text{C}$  an den aktiven Zentren und reagieren mit dem Washcoat zu Aluminiumsulfaten. Die verringerte Katalysatoraktivität ist Folge der Reduzierung an aktiver Washcoatoberfläche [74]. Zudem wird das am aktiven Zentrum gebildete  $\text{SO}_3$  in Verbindung mit dem anwesenden Wasserdampf zu Schwefelsäure umgesetzt. Die zugängliche, aktive Oberfläche wird durch Verblocken des Porensystems verringert.

Die Motorenentwicklung stellt immer höhere Anforderungen an die verwendeten Schmiermittel und Kraftstoffadditive um die Lebensdauer und Effizienz von Motoren zu erhöhen [22]. Sie sind die Quelle der typischen Vergiftungselemente, wie Phosphor und Zink, für den Katalysator [73, 89]. Die Phosphorvergiftung ist ein kumulativer und irreversibler Prozess, deren Grad von verschiedenen Faktoren, wie der Art der eintretenden Phosphorverbindungen, dem Abgasmassenstrom und der Temperatur abhängt. An real gealterten Katalysatoren treten bei der Phosphorvergiftung kristalline Ablagerungen von Zn-, Ca-, und Mg-Phosphaten auf der Oberfläche der

## Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

Washcoatschicht und eine Ablagerung von Aluminiumphosphat ( $\text{AlPO}_4$ ) innerhalb des Washcoats auf [102]. Die Reduzierung der Katalysatoraktivität erfolgt durch die Maskierung der Edelmetalle und die Blockierung der Poren des Trägermaterials.

## **3 Simulation reaktiver Gasgemische in katalytisch aktiven Kanälen**

Gegenstand dieser Arbeit ist die numerische Simulation monolithischer Katalysatoren. Das vorliegende Kapitel präsentiert die Grundlagen der Modellierung, basierend auf den Arbeiten von Deutschmann et.al. [18, 26, 113], zur Beschreibung der physikalischen und chemischen Prozesse in einem katalytisch aktiven Kanal.

### **3.1 Modellierung eines Monolithkanals**

Die Modellierung der wabenförmigen Abgaskatalysatoren erfolgt im Rahmen dieser Arbeit anhand eines repräsentativen Monolithkanals (siehe Abbildung 3.1). Diese Vorgehensweise ist dann gerechtfertigt, wenn keine radialen Gradienten der Konzentration, Geschwindigkeit oder Temperatur am Eingang des Wabenkörpers vorliegen und adiabatische Randbedingungen am Wabenkörpermantel (keine Wärmeverluste) gelten [18]. Des Weiteren ist ein Einzelkanalmodell der zentrale Bestandteil einer Modellierung des gesamten Wabenkörpers unter Bedingungen, wie sie bei der Kaltstartphase oder variierenden Einströmbedingungen vorliegen [67]. Im Einzelnen werden folgende Vorgänge berücksichtigt:

- Transport von Impuls, Energie und chemischen Spezies in der Gasphase durch Konvektion in Strömungsrichtung
- Transportvorgänge durch Diffusion in radialer Richtung zur Kanalwand
- Diffusion der chemischen Spezies innerhalb einer porösen Washcoatschicht
- Adsorption gasförmiger Spezies auf katalytisch aktiven Zentren
- Reaktion adsorbierter Spezies (untereinander oder mit einer Spezies aus der Gasphase)

## Simulation reaktiver Gasgemische in katalytisch aktiven Kanälen

- Desorption adsorbierter Spezies
- Transport der Produkte durch Diffusion und Konvektion in die Gasphase

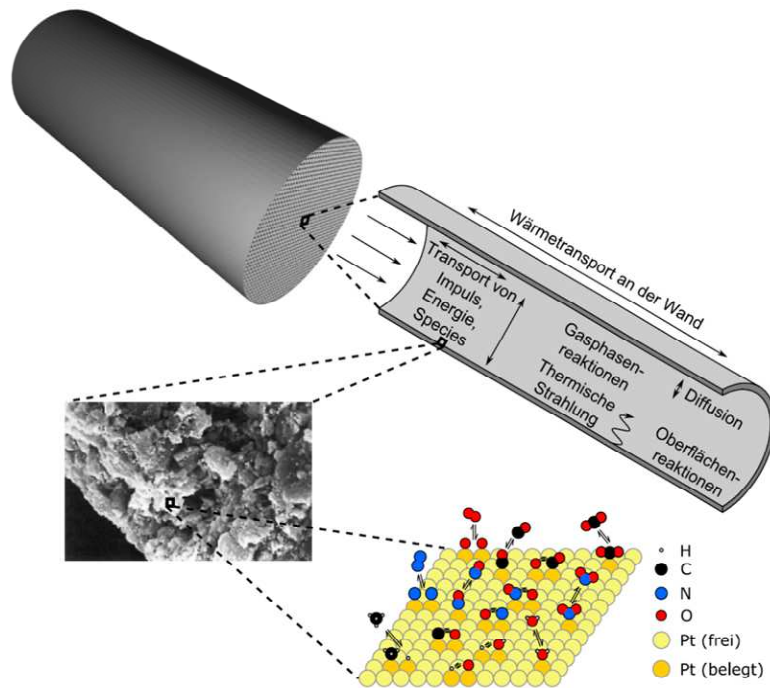


Abbildung 3.1: Physikalische und chemische Prozesse innerhalb eines katalytisch beschichteten Monolithkanals [81]

Die Simulation der heterogen katalysierten Prozesse in einem Abgaskatalysator erfolgt auf zwei Ebenen. Auf der einen Seite steht die Beschreibung der Transportvorgänge sowie Kanalströmung und auf der anderen Seite die Modellierung der chemischen Reaktionen.

## 3.2 Modellierung reaktiver Strömungen

Bei der Modellierung reaktiver Strömungen in Mikrokanälen werden die Eingangsbedingungen als konstant betrachtet, so dass man von einem stationären Zustand ausgehen kann. Außerdem kann für das Strömungsfeld im Kanallinneren eine Zylindersymmetrie angenommen werden, da die Wände und Ecken der Wabenkanäle in der Regel mit Washcoat ausgekleidet sind. Der Einzelkanal entspricht damit einem Strömungsrohr der chemischen Reaktionstechnik. In diesem Modell können die Transport- und Strömungsprozesse im Kanal mit Hilfe der Navier-Stokes-Gleichungen detailliert beschrieben werden.

### 3.2.1 Navier-Stokes-Modell

Das allgemeine Navier-Stokes-Modell besteht aus strömungsmechanischen Gleichungen für die Erhaltung von Masse, Impuls und Energie, die die dreidimensionale, laminare Strömung viskoser Fluide beschreiben. Es stellt ein System nichtlinearer, partieller Differentialgleichungen zweiter Ordnung dar. Im Fall von annähernd zylindersymmetrischen Kanälen kann die reaktive Strömung in Zylinderkoordinaten modelliert werden. Externe Einflüsse, wie Gravitationskräfte, bleiben hier unberücksichtigt, so dass die Winkelabhängigkeit entfällt. Dadurch kann das dreidimensionale Navier-Stokes-Modell auf zwei Dimensionen reduziert werden. Die unabhängigen Variablen sind die axiale Koordinate  $z$  und die radiale Koordinate  $r$ . Die stationären Erhaltungsgleichungen lauten dann [64]:

- Massenerhaltung

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v)}{\partial r} = 0 \quad (\text{Gl. 3.1})$$

- Axiale Impulserhaltung

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial(ru)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{4}{3} \mu \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial v}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \mu r \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] \quad (\text{Gl. 3.2})$$

## Simulation reaktiver Gasgemische in katalytisch aktiven Kanälen

- Radiale Impulserhaltung

$$\rho u \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial(ru)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \mu \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial r} \left[ -\frac{2}{3} \mu \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{4}{3} \frac{\mu}{r} \frac{\partial r v}{\partial r} \right] \quad (\text{Gl. 3.3})$$

- Energieerhaltung

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial(rh)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} + v \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial z} q_z - \frac{1}{r} \frac{\partial(rq_r)}{\partial r} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

- Spezies Massenerhaltung

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial(rY_i)}{\partial r} = -\frac{\partial j_{i,z}}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(rj_{i,r})}{\partial r} + M_i \dot{\omega}_i \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Es gilt:

$r$	Radiale Koordinate	[m]
$z$	Axiale Koordinate	[m]
$\rho$	Dichte	[kg m <sup>-3</sup> ]
$u$	Axiale Geschwindigkeit	[m s <sup>-1</sup> ]
$v$	Radiale Geschwindigkeit	[m s <sup>-1</sup> ]
$p$	Druck	[Pa]
$Y_i$	Massenbruch der Spezies $i$	[-]
$\omega_i$	Bildungsgeschwindigkeit der Spezies $i$ in der Gasphase	[mol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]
$M_i$	Molare Masse der Spezies $i$	[kg mol <sup>-1</sup> ]
$\mu$	Dynamische Viskosität	[kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$h$	Spezifische Enthalpie	[J kg <sup>-1</sup> ]
$q_r$	Wärmestromdichte	[J s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]
$j_{i,r}$	Radiale Diffusionsstromdichte	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]

## Simulation reaktiver Gasgemische in katalytisch aktiven Kanälen

Die eindeutige Lösung des Differentialgleichungssystems erfolgt über Randbedingungen, die vom jeweilig betrachteten System abhängen. Bei reaktiven Strömungen werden diese mitunter durch die Kopplung von Oberflächenreaktionen mit den Vorgängen in der Gasphase definiert. In einem stationären Zustand ergeben sich folgende Randbedingungen an der Phasengrenze:

- Der durch Adsorption und Desorption erzeugte Spezies-Massenfluss in die Gasphase stimmt mit dem diffusiven Massenfluss an der Oberfläche überein.

$$j_{i,r} = \eta \dot{s}_i M_i F_{\text{cat}/\text{geo}} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

$\eta$	Effektivitätskoeffizient (siehe Kapitel 3.3.2)	[-]
$\dot{s}_i$	Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Kapitel 3.4.3)	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$F_{\text{cat}/\text{geo}}$	Verhältnis von katalytisch aktiver Oberfläche zu geometrischer Oberfläche	[-]

- An der Kanalwand ( $r = r_0$ ) ist  $u = 0$ .
- Die Temperatur an der Kanalwand entspricht der Temperatur der fluiden Phase ( $T = T_W$ ).

### 3.2.2 Boundary-Layer-Modell

Das zylindersymmetrische Navier-Stokes-Modell kann mit Hilfe der Boundary-Layer-Näherung (Grenzschichtnäherung) weiter vereinfacht werden. Dabei wird angenommen, dass die axiale Diffusion gegenüber der radialen Diffusion und dem axialen konvektiven Transport im Kanal vernachlässigt werden kann. Die Annahmen sind gerechtfertigt, wenn:

$$Re \cdot Sc \gg 1 \quad (\text{Gl. 3.7})$$

mit  $Re = \frac{\rho u d}{\mu}$  und  $Sc = \frac{\mu}{\rho D_i}$

Dabei beschreibt die Reynolds-Zahl ( $Re$ ) das Verhältnis der Trägheitskräfte zu den viskosen Kräften während die Schmidt-Zahl ( $Sc$ ) den viskosen Impulstransport mit dem diffusiven Stofftransport ins Verhältnis setzt [97].



## Simulation reaktiver Gasgemische in katalytisch aktiven Kanälen

In Abhängigkeit von der Motorart und des Anwendungsgebietes weisen reale Abgaskatalysatoren, wie sie beispielsweise in den Kapiteln 4 und 6 untersucht werden, Kanaldurchmesser zwischen 1 und 5 mm auf. Mit axialen Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich von 0,5 bis 25 m/s resultieren daraus Reynolds-Zahlen von 10 bis 1500 [76]. Für die meisten Komponenten in Abgasmischungen kann eine Schmidt-Zahl von ungefähr Eins angenommen werden [10], so dass das Boundary-Layer-Modell für die Simulation katalytisch aktiver Kanäle verwendet werden kann.

Durch die Grenzschichtnäherung entfallen alle Ableitungen höherer Ordnung, die wenigstens eine Komponente parallel zur Oberfläche (axiale Diffusionsterme) besitzen, Terme in  $v^2$ , sowie radiale Druckgradienten. Der Vorteil des Boundary-Layer-Modells besteht darin, dass das elliptische Differentialgleichungssystem in ein parabolisches System transformiert wird, dass numerisch wesentlich schneller gelöst werden kann. Es ergeben sich folgende Erhaltungsgleichungen in Zylinderkoordinaten [113]:

- Massenerhaltung

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v)}{\partial r} = 0 \quad (\text{Gl. 3.8})$$

- Axiale Impulserhaltung

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (\text{Gl. 3.9})$$

- Radiale Impulserhaltung

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (\text{Gl. 3.10})$$

- Spezies Massenerhaltung

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \rho v \frac{\partial(rY_i)}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial(rj_{i,r})}{\partial r} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

- Energieerhaltung

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial z} + \rho v \frac{\partial h}{\partial r} = u \frac{\partial h_p}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(rq_r)}{\partial r} \quad (\text{Gl. 3.12})$$

### 3.3 Porendiffusionsmodelle

Die poröse Struktur der verwendeten Abgaskatalysatoren bedingt, dass die Reaktanden durch ein Porensystem diffundieren müssen um die katalytisch aktive Oberfläche zu erreichen. Dadurch bildet sich ein Konzentrationsgradient innerhalb des Washcoats aus. Die Porendiffusion ist vor allem dann bedeutsam, wenn die Reaktion auf der katalytischen Oberfläche schneller abläuft als der Transport durch Porendiffusion im Washcoat.

Ein sehr detaillierter Ansatz wurde von Keil et al. publiziert [65, 101]. Der Washcoat stellt dabei ein dreidimensionales, zufälliges Netz dar und der Massentransport in den Poren wird durch ein Multikomponenten-Diffusionsmodell beschrieben.

Wird die exakte Beschreibung beliebiger Porengrößenverteilungen und Verzweigungsgrade nicht berücksichtigt, kann die Porendiffusion im Washcoat durch eine Reaktions-Diffusions-Gleichung berechnet werden [47]. Die Washcoat- bzw. Wandeigenschaften (Vollextrudat) werden dann durch effektive Diffusionskoeffizienten einbezogen.

Das einfachste Modell zur Betrachtung der Massentransportlimitierung in den Poren beruht auf Effektivitätskoeffizienten [39, 46-48, 61]. Die Anwendbarkeit dieses stark vereinfachten Modells ist jedoch begrenzt, da in komplexen Systemen konkurrierende Reaktionen, nichtlineare Geschwindigkeitsgesetze und Ablagerungen von Reaktionskomponenten auf der Oberfläche auftreten können. Der Vorteil gegenüber den detaillierteren Modellen besteht in der geringen Rechenzeit, die mit derjenigen vergleichbar ist, die eine Simulation ohne Berücksichtigung der Porendiffusion in Anspruch nimmt. Detailliertere Modelle zur Beschreibung der Porendiffusion in Autoabgaskatalysatoren und deren Anwendung werden in den Arbeiten von Mladenov et al. [82] präsentiert, in denen unter anderem die geometrische Struktur der Kanäle berücksichtigt wird.

#### 3.3.1 Reaktions-Diffusions-Gleichung

Die Modellierung poröser Medien kann dadurch vereinfacht werden, dass anstatt der Navier-Stokes-Erhaltungsgleichungen eine Reaktions-Diffusions-Gleichung analytisch gelöst wird. Durch das Zusammenwirken von Diffusion und chemischen Reaktionen kommt es zu Konzentrationsgradienten im Washcoat, die eine lokale Veränderung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit  $\dot{s}_i$  bewirken. Der Konzentrationsgradient entlang der Kanalwand kann in Bezug zum ra-

## Simulation reaktiver Gasgemische in katalytisch aktiven Kanälen

dialen Konzentrationsgradienten vernachlässigt werden. Diese Annahme vereinfacht das mathematische Problem in einen eindimensionalen Fall. Jedoch muss für jede Spezies  $i$  eine Reaktions-Diffusions-Gleichung gelöst werden, um die Konzentrationsgradienten und Reaktionsgeschwindigkeiten zu berechnen [34]:

$$\frac{\partial j_{i,r}^W}{\partial r} - \gamma \dot{s}_i = 0 \quad (\text{Gl. 3.13})$$

$$\partial j_{i,r}^W = -D_{\text{eff},i} \frac{\partial c_{i,W}}{\partial r} \quad (\text{Gl. 3.14})$$

$j_{i,r}^W$	Diffusive Flussdichte im Washcoat in radialer Richtung	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\gamma$	Verhältnis aus katalytisch aktiver Oberfläche zum Washcoatvolumen	[m <sup>-1</sup> ]
$D_{\text{eff},i}$	Effektiver Diffusionskoeffizient der Spezies $i$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$c_{i,W}$	Konzentration der Spezies $i$ im Washcoat	[mol m <sup>-3</sup> ]

### 3.3.2 Effektivitätskoeffizienten-Modell

In der vorliegenden Arbeit wurde das Effektivitätskoeffizientenmodell verwendet, bei dem angenommen wird, dass eine repräsentative Spezies existiert, die für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend ist [39, 46-48, 61]. Die stationäre eindimensionale Reaktions-Diffusions-Gleichung (Gl. 3.13) kann unter folgenden Annahmen für eine einzelne Spezies analytisch gelöst werden [47]:

- Der Diffusionskoeffizient  $D$  ist konstant.
- Die Spezies  $i$  wird verbraucht und die Reaktionsgeschwindigkeit  $\dot{s}_i$  ist proportional zur Konzentration  $c_i$  ( $\dot{s}_i = -k c_i$  mit  $k$  als Geschwindigkeitskonstante).
- Die Washcoatschicht ist so dick, dass kein Konzentrationsgradient an der Grenze Washcoat-Kanalwand mehr auftritt.

## Simulation reaktiver Gasgemische in katalytisch aktiven Kanälen

Die Effektivitätskoeffizienten  $\eta_i$  sind durch das Verhältnis von der über den Washcoat gemittelten Reaktionsgeschwindigkeit  $\bar{s}_i$  und der Reaktionsgeschwindigkeit  $\dot{s}_i$  definiert [47]:

$$\eta_i = \frac{\bar{s}_i}{\dot{s}_i} \quad (\text{Gl. 3.15})$$

Unter den Annahmen eines homogenen, porösen Mediums, stationärer Konzentrationen und einer Reaktion erster Ordnung ist der Effektivitätskoeffizient analytisch berechenbar:

$$\eta_i = \frac{\tanh(\Phi_i)}{\Phi_i} \quad (\text{Gl. 3.16})$$

Der Effektivitätskoeffizient hängt dabei nur vom Thiele-Modul  $\Phi_i$  ab:

$$\Phi_i = L \sqrt{\frac{\dot{s}_i \gamma}{D_{\text{eff},i} c_{i,0}}} \quad (\text{Gl. 3.17})$$

$L$  ist die Dicke des Washcoat und  $c_{i,0}$  die Spezieskonzentration an der Oberfläche.

Damit beschreibt der Thiele-Modul das Verhältnis zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem durch Diffusion bedingten Massentransport im porösen Medium.

### 3.3.3 Berechnung der Diffusionskoeffizienten

Unter Diffusion versteht man den durch Konzentrations- (Fick'sche Diffusion) und Temperaturunterschiede (Thermodiffusion) bedingten Stoffaustausch, der zu einer gleichmäßigen Verteilung der einzelnen Komponenten in einem Mehrstoffsystem führt. Für die Simulation wird zwischen der Gasphase und der Diffusion in einem porösen Medium (Washcoat/Wand beim Vollextrudat) unterschieden.

### 3.3.3.1 Gasphase

Der binäre Diffusionskoeffizient in der Gasphase kann als Funktion von Druck  $p$  und Temperatur  $T$  beschrieben werden [64]:

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi N_A k_B^3 T^3 / M_{ij}}}{p \pi \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)*}(T_{ij}^*)} \quad (\text{Gl. 3.18})$$

Dabei gilt:  $M_{ij}$  = reduzierte molare Masse,  $N_A$  = Avogadrokonstante

Für die Lösung eines binären Diffusionsmodells wird der mittlere Diffusionskoeffizient der Spezies  $i$  in Mischung  $M$  verwendet [64]:

$$D_{i,M} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \in S_g \setminus \{i\}} \frac{X_j}{D_{ij}}} \quad (\text{Gl. 3.19})$$

### 3.3.3.2 Poröse Medien

In porösen Medien wird der Stofftransport sowohl durch Molekül-Molekül-Stöße als auch Molekül-Porenwand-Stöße beeinflusst. Die entscheidenden Parameter sind zum einen die Porosität  $\varepsilon_p$ , als der Anteil des zugänglichen Volumens am gesamten Washcoat- bzw. Wandvolumen und zum anderen der Porendurchmesser  $d_p$ . Bei der Messung des Porendurchmessers ist zu beachten, dass ein mittlerer Porendurchmesser nur bei einer engen monomodalen Größenverteilung verwendet werden darf [18]. Als weiterer Faktor gilt die Tortuosität  $\tau$ , die die Abweichung von der idealen Zylinderform und die labyrinthartige Verknüpfung der Poren untereinander berücksichtigt. Durch die komplexe Porenstruktur der porösen Medien wird in der Regel ein Näherungswert von 3-4 verwendet [47]. Die Abbildung 3.2 zeigt exemplarisch die Porendiffusion im Washcoat.

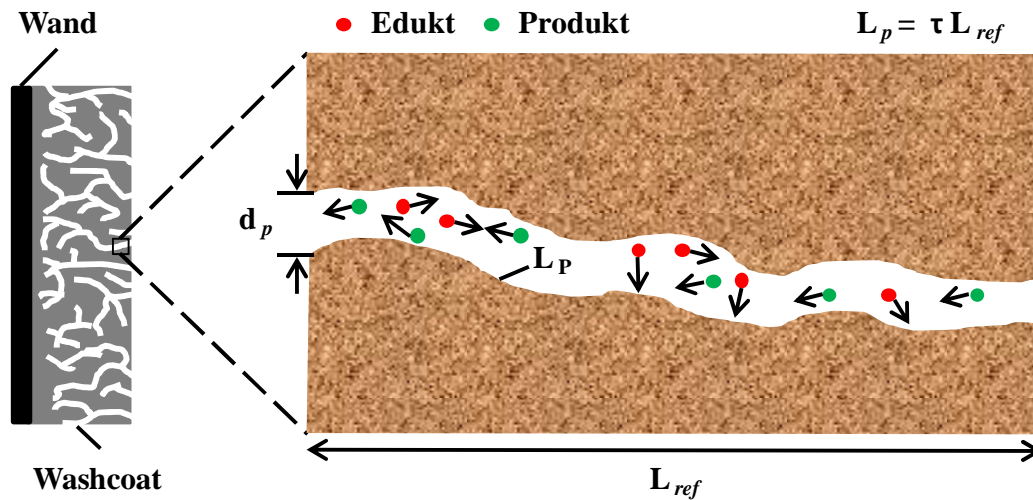


Abbildung 3.2: Porendiffusion im Washcoat [6]

Für die Anwendung von Washcoatmodellen werden effektive Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff},i}$  benötigt. In Abhängigkeit von der Porengrößenverteilung und dem Gasdruck kommen verschiedene Modelle zum Einsatz um die effektive Diffusionskoeffizienten abschätzen zu können. Es werden folgende Porenklassen berücksichtigt [47]:

	Porendurchmesser
Mikroporen	$< 20 \text{ \AA}$
Mesoporen	$20 - 500 \text{ \AA}$
Makroporen	$> 500 \text{ \AA}$

### 1. Molekulare Diffusion

Der Stofftransport durch das poröse Medium wird durch Molekül-Molekül-Stöße bestimmt, wenn die mittlere freie Weglänge der Teilchen im Gas kleiner ist als der Porendurchmesser. Es gilt sowohl das Fick'sche Gesetz als auch das der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{mol},i}$  für den Transport der Spezies  $i$  im Washcoat dem mittleren Diffusionskoeffizienten  $D_i^M$  in einer Mischung entspricht:

$$D_{\text{mol},i} = D_i^M \quad (\text{Gl. 3.20})$$

Der effektive Diffusionskoeffizient ist gegeben als:

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_i^M \quad (\text{Gl. 3.21})$$

## 2. Knudsen Diffusion

Im Fall kleiner Poren stoßen die Moleküle häufiger mit der Porenwand als mit anderen Teilchen der Gasphase zusammen. Die mittlere, freie Weglänge ist größer als der Porendurchmesser. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient ist gegeben als:

$$D_{\text{Knud},i} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (\text{Gl. 3.22})$$

Für den effektiven Diffusionskoeffizienten gilt:

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_p d_p}{\tau 3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (\text{Gl. 3.23})$$

## 3. Effektive Diffusion

Mit der Bosanquet-Formel [47] kann ein effektiver Diffusionskoeffizient  $D_i$  berechnet werden, welcher die molekulare und die Knudsen-Diffusion berücksichtigt. Für diese Arbeit wurde das Modell der effektiven Diffusion verwendet.

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_{\text{mol},i}} + \frac{1}{D_{\text{Knud},i}} \quad (\text{Gl. 3.24})$$

Analog zu Gleichung (Gl. 3.21) ist der effektive Diffusionskoeffizient:

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_i \quad (\text{Gl. 3.25})$$

### 3.4 Modellierung der Reaktionskinetik

Bei der Modellierung der Reaktionskinetik kann auf die Berücksichtigung von Gasphasenreaktion im Abgas aufgrund der herrschenden niedrigen Temperaturen und Drücke sowie der hohen Strömungsgeschwindigkeit [21] im Katalysator verzichtet werden. Im Folgenden werden deshalb nur heterogen katalysierte Reaktionen betrachtet, bei denen der Katalysator in einem anderen Aggregatzustand vorliegt als die Edukte und Produkte. Im Fall der Gas-/Feststoff-Katalyse reagieren Moleküle aus der Gasphase an der Oberfläche eines katalytisch aktiven Festkörpers, wobei drei Typen von Reaktionen unterschieden werden.

- Adsorption - die Gasphasenmoleküle gehen eine Bindung mit der festen Phase ein
- Chemische Reaktionen mit bzw. zwischen den Adsorbaten
- Desorption – das Adsorbat verlässt den Adsorbens

#### 3.4.1 Adsorption

Die Adsorption chemischer Spezies auf der Oberfläche kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen [5]. Zum einen durch Physisorption, bei der die Wechselwirkung mit den Oberflächenatomen auf den schwachen weitreichenden Van-der-Waals-Kräften beruht. Das adsorbierte Molekül bleibt erhalten und die Adsorptionswärme liegt mit einer typischen Größenordnung von 8-30 kJ/mol im Bereich der Kondensationsenthalpie. Zum anderen durch Chemisorption, die durch die Reaktion des Adsorbates mit dem Adsorbens charakterisiert wird. Bei der Chemisorption werden in der Regel kovalente Bindungen zwischen Molekülen aus der Gasphase mit dem Festkörperkatalysator gebildet. Die Adsorptionsenthalpien sind mit 40 – 800 kJ/mol zum Teil so hoch, dass es zu dissoziativer Adsorption kommen kann. Dabei sind die adsorbierten Moleküle derart angeregt, dass deren Bindungen gespalten werden.

Charakteristisch für die meisten Adsorptionsprozesse ist eine geringe Aktivierungsenergie, so dass sie näherungsweise als unaktiviert betrachtet werden können.



### 3.4.2 Chemische Reaktionen

Allgemein wird als chemische Reaktion ein Prozess bezeichnet, bei dem chemische Verbindungen durch Stöße auf molekularer Ebene umgewandelt werden [60, 128]. Die Reaktionsgleichungen können in folgender Form angegeben werden:



$A_i$  ist das Symbol der  $i$ -ten Spezies.  $\nu_i'$  und  $\nu_i''$  stehen für die ganzzahligen, stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte bzw. Produkte. Mit  $N$  wird die Gesamtanzahl der Spezies beschrieben. Gleichzeitig mit der Hinreaktion läuft auch eine entsprechende Rückreaktion ab.



Erreichen die Reaktionen das chemische Gleichgewicht ändern sich makroskopisch die Konzentrationen von Edukten und Produkten nicht mehr.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt sowohl von den Konzentrationen der beteiligten Spezies (Wahrscheinlichkeit eines Stoßes) als auch der Temperatur (Energie des Stoßes) ab. Die Änderung der Konzentration einer Spezies  $i$  wird für eine Hinreaktion beschrieben durch:

$$\frac{dc_i}{dt} = (\nu_i' - \nu_i'') k_{fk} \prod_{j=1}^N c_j^{\tilde{\nu}_j'} \quad (\text{Gl. 3.28})$$

Hierbei ist  $k_{fk}$  der temperaturabhängige Geschwindigkeitskoeffizient der Hinreaktion und  $\tilde{\nu}_j'$  die Reaktionsordnung der Edukte. Für die Rückreaktion gilt entsprechend:

$$\frac{dc_i}{dt} = (\nu_i'' - \nu_i') k_{rk} \prod_{j=1}^N c_j^{\tilde{\nu}_j''} \quad (\text{Gl. 3.29})$$

Mit  $k_{rk}$  als temperaturabhängigem Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion und  $\tilde{\nu}_j''$  als Reaktionsordnung der Produkte.

Zur Initiierung einer chemischen Reaktion muss eine Aktivierungsbarriere  $E_a$  überwunden werden (siehe Abbildung 2.1). Der Geschwindigkeitskoeffizient  $k$  einer chemischen Reaktion wird mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes als Funktion der Temperatur beschrieben:

$$k = AT^\beta \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 3.30})$$

Dabei beschreibt  $A$  den präexponentiellen Faktor und  $\beta$  den Temperaturkoeffizienten der Reaktion.

### 3.4.3 Reaktionen auf der Oberfläche

Die Beschreibung der Reaktion auf der Oberfläche erfolgt mit Hilfe der Mean-Field-Approximation, da nur wenige Informationen über die verschiedenen Oberflächenstrukturen bekannt sind. Bei dieser Näherung besteht die Oberfläche aus einer gegebenen Anzahl an Adsorptionsplätzen, auf denen die Adsorbate zufällig verteilt sind, wobei der Zustand der Oberfläche durch eine lokal gemittelte Oberflächenbedeckung  $\theta_i$  beschrieben wird. Die katalytisch aktive Oberfläche wird durch die Oberflächenplatzdichte  $\Gamma$  charakterisiert, die die Anzahl der für die Adsorption zu Verfügung stehenden Oberflächenplätze mit der Gesamtfläche in Bezug setzt. Es gelten folgende Voraussetzungen:

- Wechselwirkungen zwischen direkt benachbarten Adsorbaten werden vernachlässigt.
- Oberflächenstrukturen wie Stufen oder Ecken werden nicht explizit berücksichtigt.
- Alle Oberflächenplätze weisen dieselben Eigenschaften auf.

Heterogene katalytische Reaktionen zeichnen sich dadurch aus, dass zunächst die Gasphasen-Spezies auf der Oberfläche des Katalysators adsorbieren, so dass Oberflächen-Spezies entstehen.

## Simulation reaktiver Gasgemische in katalytisch aktiven Kanälen

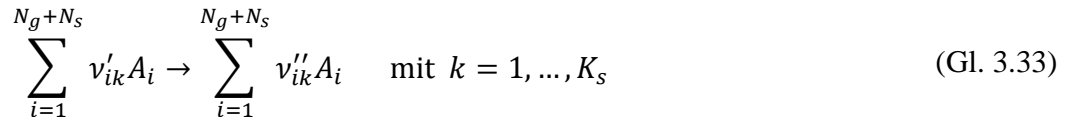
Freie Plätze werden ebenfalls als Oberflächen-Spezies definiert. Die verschiedenen Adsorbate belegen eine unterschiedliche Anzahl von Adsorptionsplätzen. Die Anzahl der Oberflächenplätze bleibt jedoch erhalten, so dass die Oberflächen-Spezies durch Bedeckungsgrade  $\theta_i$  anstatt durch Oberflächenkonzentrationen  $c_{i,S}$  beschrieben werden kann. Die Oberflächenbedeckung für Spezies  $i$  ist gegeben durch:

$$\theta_i = \frac{c_{i,S}\sigma_i}{\Gamma} \quad (\text{Gl. 3.31})$$

Hierbei steht  $\sigma_i$  für die Anzahl der belegten Adsorptionsplätze. Weiterhin gilt, dass sich die Summe der Bedeckungsgrade aller Oberflächen-Spezies zu eins addiert:

$$\sum_{i=1}^{N_S} \theta_i = 1 \quad (\text{Gl. 3.32})$$

Für die Darstellung der Reaktionen auf der Oberfläche lässt sich allgemein ein Reaktionsmechanismus in folgender Form ausdrücken:



In der Gleichung ist  $A_i$  das Symbol für die  $i$ -te Spezies,  $N_S$  ist die Anzahl der Oberflächenspezies,  $N_g$  ist die Anzahl der Gasphasenspezies und  $K_S$  die Gesamtzahl der Oberflächenreaktion einschließlich Adsorption und Desorption.  $\nu'_{ik}$  und  $\nu''_{ik}$  stehen für die ganzzahligen, stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte bzw. Produkte. Ihre Differenz wird im Folgenden als  $\nu_{ik}$  definiert:

$$\nu_{ik} := \nu''_{ik} - \nu'_{ik} \quad (\text{Gl. 3.34})$$

Die Reaktionsordnung sei  $\tilde{\nu}'_{jk}$ . Nun kann die Bildungsrate  $\dot{s}_i$  der Spezies  $i$  folgendermaßen beschrieben werden:

## Simulation reaktiver Gasgemische in katalytisch aktiven Kanälen

$$\dot{s}_i = \sum_{k=1}^{K_S} \nu_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_G+N_S} c_j^{\tilde{\nu}'_{jk}} \quad (\text{Gl. 3.35})$$

Üblicherweise werden die Konzentration der Gashasenspezies in mol/m<sup>3</sup> und die der Oberflächenspezies in mol/m<sup>2</sup> angegeben. Die Oberflächenkonzentration  $c_j$  einer Spezies  $j$  wird aus dem Produkt der Oberflächenbedeckung dieser Spezies  $\theta_j$  und der Oberflächenplatzdichte  $\frac{\sigma_j}{\Gamma_j}$ , wobei  $\sigma_j$  die Anzahl der Oberflächenplätze, die ein Teilchen der Spezies  $j$  belegt, angibt.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Oberflächenreaktionen  $k_{fk}$  werden durch einen modifizierten Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$k_{fk} = A_k T^{\beta_k} \exp\left(\frac{-E_{ak}}{RT}\right) f_k(\{\theta_i\}) \quad (\text{Gl. 3.36})$$

Hierbei stellt  $A_k$  den präexponentiellen Faktor und  $\beta_k$  den Temperaturkoeffizienten und  $E_{ak}$  die Aktivierungsenergie der  $k$ -ten Reaktion dar. Mit dem zusätzlichen Term  $f_k(\{\theta_i\})$  wird berücksichtigt, dass Adsorbate eine Änderung des energetischen Zustandes der Oberfläche verursachen können, so dass sich die Höhe der Aktivierungsenergie einiger Reaktionen verändert. Die Modellierung der Bedeckungsabhängigkeiten erfolgt über:

$$f_k(\{\theta_i\}) = \prod_{j=1}^{N_S} \exp\left[\frac{\epsilon_{ik}\theta_i}{RT}\right] \quad (\text{Gl. 3.37})$$

Der Parameter  $\epsilon_{ik}$  bezeichnet dabei die Wert um den sich die Aktivierungsenergie  $E_{ak}$  bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche mit der Spezies  $i$  ändert.

Es ist mitunter von Vorteil die Adsorptionsreaktionen mit Hilfe von Haftkoeffizienten  $S_i$  zu beschreiben. Sie nehmen Werte zwischen 0 und 1 an und drücken die Wahrscheinlichkeit aus, mit der die auf einen freien Oberflächenplatz treffende Gasphasen-Spezies adsorbiert wird. Haftkoeffizienten sind im Allgemeinen von der Temperatur und der Bedeckung abhängig, so dass ein

## Simulation reaktiver Gasgemische in katalytisch aktiven Kanälen

Anfangshafteffizient  $S_i^0$  bei vollständig unbedeckter Oberfläche definiert ist. Als lokale Adsorptionswahrscheinlichkeit gilt dann:

$$S_i^{eff} = S_i^0 \prod_{j=1}^{N_S} \theta_j^{v_{jk}'} \quad (\text{Gl. 3.38})$$

Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit  $\dot{s}_i$ :

$$\dot{s}_i = S_i^{eff} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} c_i \quad (\text{Gl. 3.39})$$

### 3.4.4 Desorption

Als Desorption wird der Vorgang bezeichnet bei dem Atome oder Moleküle die Oberfläche eines Festkörpers verlassen. Analog zur Chemisorption wird dabei zwischen molekularer und assoziativer Desorption unterschieden (siehe Kapitel 3.4.1). Die Desorption wird als entsprechende Rückreaktion zur Adsorption definiert.

### 3.4.5 Thermodynamische Konsistenz

Das Gleichgewicht chemischer Reaktionen (siehe Kapitel 3.4.2) ist vollständig durch die thermodynamischen Eigenschaften der beteiligten Spezies bestimmt [80, 88]. Befindet sich ein System im Gleichgewicht so kann es über seine Konstanten  $K_{pk}$  und Aktivität  $a_i^{eq}$  folgendermaßen definiert werden:

$$K_{pk} = \prod_i (a_i^{eq})^{v_{ik}} = \exp\left[-\frac{\Delta_R G^0}{RT}\right] = \exp\left[-\frac{\Delta_R H^0}{RT}\right] * \exp\left[\frac{\Delta_R S^0}{R}\right] \quad (\text{Gl. 3.40})$$

Dabei ist  $v_{ik} = v_{ik}'' - v_{ik}'$ ,  $R$  steht für die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $\Delta_R S^0$  bezeichnet die Reaktionsentropie,  $\Delta_R H^0$  die Reaktionsenthalpie. Für  $\Delta_R G^0$ , die freie Reaktionsenthalpie bei Normaldruck, gilt:

## Simulation reaktiver Gasgemische in katalytisch aktiven Kanälen

$$\Delta_R G_i^0(T) = \sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ik} G_i^0(T) + \sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu_{ik} G_i^0(T) \quad (\text{Gl. 3.41})$$

Bei idealen Gasen können die Aktivitäten durch Partialdrücke  $a_i = \frac{p_i}{p_0}$  und bei Oberflächenspezies durch die Bedeckung  $a_i = \theta_i$  ersetzt werden.

Im chemischen Gleichgewicht sind auf makroskopischer Ebene keine Veränderungen des Gesamtsystems mehr feststellbar. Mikroskopisch laufen jedoch Hin- und Rückreaktion mit gleicher Geschwindigkeit weiterhin ab. Die Lage des Gleichgewichts hängt von den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen ab und muss folgende Bedingung erfüllen:

$$\frac{k_{fk}}{k_{rk}} = K_{pk} * \prod (c_i^0)^{\nu_{ik}} \quad (\text{Gl. 3.42})$$

Mit  $c_i^0$  als Referenzkonzentration bei Normaldruck, d.h.  $c_i^0 = \frac{p_0}{RT}$  für Spezies in der Gasphase und mit  $c_i^0 = \frac{\Gamma}{\sigma_i}$  bei Oberflächenspezies. Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind durch einen Arrhenius-Ansatz definiert.

Prinzipiell lässt sich der Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion berechnen, vorausgesetzt das der Geschwindigkeitskoeffizient der Hinreaktion sowie die thermodynamischen Größen bekannt sind. Bei der Entwicklung von Elementarmechanismen liegt die Schwierigkeit darin, dass die thermodynamischen Daten der Oberflächen-Spezies häufig nicht vorliegen, so dass (Gl. 3.42) nicht verwendet werden kann und alle Geschwindigkeitsgesetze separat aufgestellt werden müssen.

Bei der Reaktionsmechanismenentwicklung können die Geschwindigkeitskoeffizienten der beteiligten Reaktionen nicht unabhängig voneinander definiert werden. Das Software-Tool DETCHEM<sup>ADJUST</sup> stellt deshalb sicher, dass ein definierter Satz von Geschwindigkeitskoeffizienten thermodynamischer Funktionen  $G_i(T)$  für alle Oberflächenspezies existiert [27, 77].

## Simulation reaktiver Gasgemische in katalytisch aktiven Kanälen

Darüber hinaus gewährleistet der im Programm verwendete Anpassungsalgorithmus, dass sich die Funktionen  $G_i(T)$  thermodynamisch korrekt verhalten, d.h. die resultierende Wärmekapazität weist immer positive Werte auf. Es gilt näherungsweise:

$$x_{fk}(T) = \ln k_{fk}(T) \quad (\text{Gl. 3.43})$$

$$x_{rk}(T) = \ln k_{rk}(T) \quad (\text{Gl. 3.44})$$

$$y_i(T) = \frac{G_i(T)}{RT} \quad (\text{Gl. 3.45})$$

(lineare Funktionen der Art:  $a + b \ln T + \frac{c}{T}$ )

Durch Einsetzen von (Gl. 3.40) in (Gl. 3.42) erhält man ein überbestimmtes Gleichungssystem für die thermodynamischen Funktionen  $y_i(T)$  der Oberflächen-Spezies:

$$x_{fk}(T) - x_{rk}(T) = \ln \left[ \prod_{i=1}^{N_g+N_s} (c_i^0)^{\nu_{ik}} \right] - \sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ik} \frac{G_i(T)}{RT} - \sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu_{ik} y_i(T) \quad (\text{Gl. 3.46})$$

Das Ziel des Algorithmus ist es, die Funktionen  $x_{fk}(T)$  und  $x_{rk}(T)$  geringfügig zu verändern (optional gewichtet), so dass die Funktionen  $y_i(T)$  für alle Spezies existieren. Dadurch ist sichergestellt, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten thermodynamisch konsistent sind und gleichzeitig kann das thermodynamische Potenzial für die Spezies abgeschätzt werden.

### 3.5 Numerische Simulation mit DETCHEM™

Die vorliegenden Simulationen wurden mit Hilfe des Softwarepakets DETCHEM™ (DETAiled CHEMistry) durchgeführt, das in der Programmiersprache FORTRAN von Deutschmann et al. entwickelt wurde [27]. Die numerische Simulation von monolithischen Katalysatoren wird hierarchisch realisiert (siehe Abbildung 3.3). Dabei stellt die DETCHEM-LIBRARY die unterste Programmebene dar, in der sowohl die Spezies als auch die Reaktionsmechanismen verwaltet werden. Darin enthalten sind Routinen zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten von globalen und elementaren Gasphasen- und Oberflächenreaktionen sowie zur Ermittlung der Transportkoeffizienten.

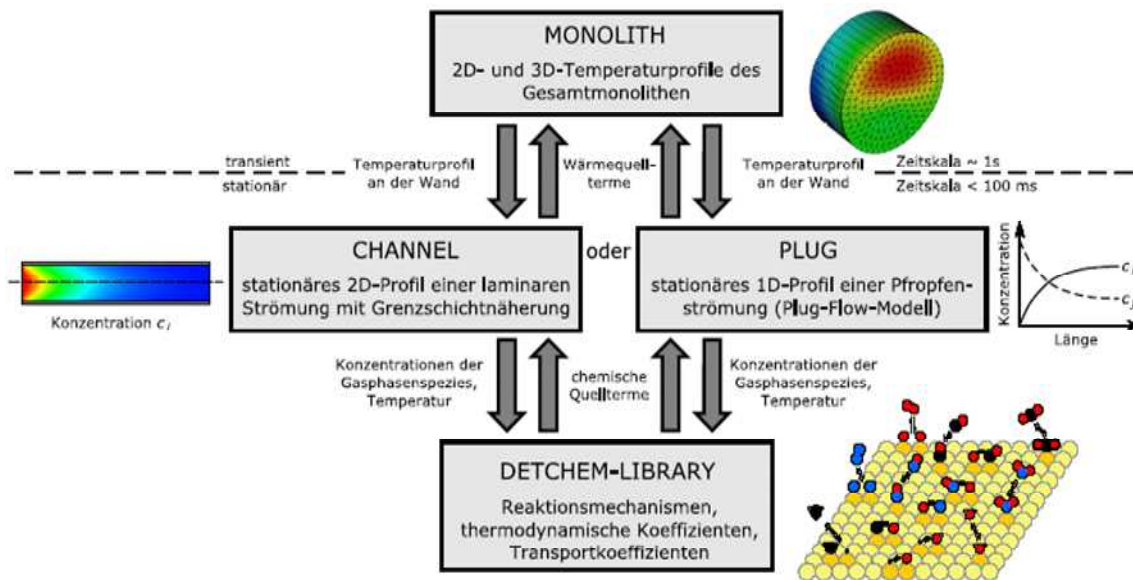


Abbildung 3.3: Hierarchie der DETCHEM™ Programmebenen [27]

Die DETCHEM-LIBRARY wird gekoppelt mit den einzelnen Anwendungen des Softwarepakets, die von Berechnungen der Gleichgewichtszusammensetzung von Gasmischungen, über die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit von Gasphasen-Reaktionen, bis hin zur Bestimmung der Oberflächenbedeckungen bei vorgegebenem Druck sowie vorgegebener Temperatur und Zusammensetzung reichen. Weitere Klassen von DETCHEM-Anwendungen sind verschiedene Reaktormodelle zur Strömungssimulation.



## Simulation reaktiver Gasgemische in katalytisch aktiven Kanälen

Höhere Programmebenen wie DETCHEM<sup>CHANNEL</sup> berechnen aufbauend auf den chemischen Quelltermen die reaktive Strömung im Einzelkanal, wobei die thermodynamischen und kinetischen Parameter aus der DETCHEM-LIBRARY eingelesen werden. Die höchste Ebene, DETCHEM<sup>MONOLITH</sup>, koppelt die Temperaturprofile der Einzelkanäle, wodurch das transiente Verhalten eines vollständigen Monolithen simuliert werden kann.

Die numerischen Simulationen wurden in dieser Arbeit mit DETCHEM<sup>CHANNEL</sup> realisiert, welches verschiedene, detaillierte Reaktionsmechanismen (siehe Kapitel 5.6.1, 5.6.2 und 6.2) mit einer grundlegenden Beschreibung der Transportprozesse sowie der Kanalströmung verbindet. Die Art der experimentellen Aufbauten (siehe Kapitel 5.2 und 6.5) erlauben die Simulation des Strömungsfeldes in einem einzigen, repräsentativen Kanal und die quasi-stationären, zweidimensionalen Navier-Stokes-Gleichungen werden durch das Boundary-Layer-Modell vereinfacht (siehe Kapitel 3.2.2). Die Transportprozesse in der katalytisch aktiven Katalysatorwand bzw. dem Washcoat werden mit einem Porendiffusionsmodell (siehe Kapitel 3.3) beschrieben, das durch das Effektivitätskoeffizientenmodell (siehe Kapitel 3.3.2) spezifiziert wird. Unter Verwendung der Mean-Field-Näherung werden für Kapitel 1 die Oberflächenreaktionen auf den aktiven Zentren der Edelmetallkomponenten als Elementarreaktionen formuliert. In Kapitel 6 wird für die Simulationen ein detaillierterer Reaktionsmechanismus für vanadiumbasierte Katalysatoren eingesetzt, wobei die Transportprozesse aufgrund der variierenden Betriebszustände hierbei im Vordergrund stehen.

## 4 Charakterisierungsmethoden

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Drei-Wege-Katalysatoren hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Beschaffenheit untersucht. Aus diesen Informationen sollen Erkenntnisse über die unterschiedlichen Auswirkungen der Alterung auf die Edelmetalle Rhodium und Palladium gewonnen werden. Für die numerische Simulation soll der charakteristische Parameter  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  quantifiziert werden. Das folgende Kapitel behandelt die theoretischen Grundlagen der verwendeten Charakterisierungsmethoden.

### 4.1 Chemisorption

In der heterogenen Katalyse zählt die Dispersion der katalytisch aktiven Komponente auf dem Trägermaterial zu den wichtigen Größen bei der Bestimmung der Aktivität von Katalysatorsystemen, da nur die Oberflächenatome des Edelmetalls an der chemischen Reaktion teilnehmen können. Die Dispersion  $D_{\text{EM}}$  ist definiert als das Verhältnis der Anzahl von zugänglichen Oberflächenatomen  $n_{\text{EM}}^{\text{surf}}$  zur Gesamtzahl an Atomen der Aktivkomponenten  $n_{\text{EM}}^{\text{total}}$ .

$$D_{\text{EM}} = \frac{n_{\text{EM}}^{\text{surf}}}{n_{\text{EM}}^{\text{total}}} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Eine häufig angewendete Charakterisierungsmethode zur Bestimmung der katalytisch aktiven Oberfläche ist die Chemisorption von Kohlenstoffmonoxid, wobei in Abhängigkeit der Katalysatorbestandteile auch Wasserstoff bzw. Ammoniak zum Einsatz kommen. Bei der Dispersionsbestimmung mittels Chemisorption wird die Oberfläche der Edelmetallpartikel mit einer Monolage des Sondenmoleküls gesättigt. Bei bekannter Adsorptionsstöchiometrie kann aus der adsorbierten Menge des Sondenmoleküls auf die katalytisch aktive Oberfläche geschlossen werden. Die Stöchiometrie zwischen Adsorbens und Sondenmolekül ist dabei abhängig von der Natur des zu untersuchenden Edelmetalls sowie der Größe der Metallpartikel. Im Allgemeinen kann man von einer Adsorptionsstöchiometrie Metall/CO=1 ausgehen, da diese bei einer gesättigten Oberfläche (on-top) im überwiegenden Maße vorliegt [1, 9]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Berech-

nung der Dispersion von Pd und Rh ebenfalls eine Stöchiometrie von 1 angenommen, wobei es jedoch nicht möglich ist, zwischen den einzelnen Edelmetallen zu unterscheiden. Das bedeutet, dass die experimentell ermittelte Dispersion der Summe der katalytisch aktiven Pd- und Rh-Oberflächen entspricht.

In Abhängigkeit von den verwendeten Komponenten der unterschiedlichen Katalysatorsysteme (DOC, TWC, usw.) kommen entsprechende Messmethoden zur Anwendung. Für Katalysatoren die ausschließlich aus Edelmetallkomponenten bestehen, ist die einfache CO-TPD (temperature programmed desorption) ausreichend, bei der durch die zeitliche Integration der desorbierten CO Stoffmenge die katalytisch aktive Oberfläche direkt bestimmt werden kann [38]. Die Edelmetalldispersion von Katalysatorsystemen mit zusätzlichen Speicherkomponenten (Drei-Wege-Katalysator), wie Barium, Zirkon und Cer, ist nicht durch eine einfache CO-TPD zu ermitteln, da während der Sättigung der Probe mit CO unerwünschte Nebenreaktionen, wie z.B. Oxidation durch den Sauerstoffspeicher, auftreten. Des Weiteren kommt es durch den Temperaturanstieg zu Zersetzungsreaktionen der Speicherkomponenten, wodurch neben CO auch erhebliche Mengen an CO<sub>2</sub> freigesetzt werden [25, 62]. Deshalb sind für die Untersuchung dieser Katalysatoren andere Strategien notwendig. Es besteht zum einen die Möglichkeit durch gezielte Maskierung die unerwünschten Nebenreaktionen zu unterdrücken [111] oder zum andern ein Tieftemperatur Verfahren anzuwenden, bei dem die Nebenreaktionen durch Absenkung der Temperatur inhibiert werden. Die Messung der Dispersion erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mit der Tieftemperaturmethode, um eine selektive Adsorption von CO an den Edelmetallen zu gewährleisten. Es wurde die Veränderung der Edelmetalldispersion von kommerziellen Drei-Wege-Katalysatoren in Folge von Alterungen untersucht.

## 4.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Durch die Transmissionselektronenmikroskopie lassen sich strukturelle Informationen wie Partikelgrößen, Morphologie oder auch Oberflächenstrukturen mit Auflösungen bis zu wenigen Nanometern abbilden [1, 112]. Somit können die Edelmetallpartikel im Washcoat sichtbar gemacht und Erkenntnisse über strukturelle Veränderungen als Folge der Alterung gewonnen werden. Bei einem Elektronenmikroskop werden Elektronen von einer Kathode emittiert und zur Modulation der Auflösung durch Hochspannung zwischen 80 und 400 kV beschleunigt [98]. Bei

## Charakterisierungsmethoden

der Bilderzeugung durch Transmission werden die schnellen Strahlelektronen nach Durchgang durch den Objektträger verwendet, wobei die Probe dünner als 100 nm sein muss, um Wechselwirkungen mit der Materie zu vermeiden. Aus demselben Grund wird in der Apparatur unter Vakuum gearbeitet, um die Streuung der emittierten Elektronen an den Molekülen der Luft zu vermeiden.

Die beschleunigten Elektronen werden durch ein Kondensor-Linsensystem so abgelenkt, dass sie parallel auf die zu untersuchende Probe auftreffen. An der Probe werden die Elektronen gestreut und in der hinteren Brennebene der Objektivlinse in einem Punkt fokussiert. Ein nachgeschaltetes Projektiv-Linsensystem bildet die Vergrößerung des untersuchten Bereiches auf einem Detektor ab.

Man unterscheidet die transmittierten Elektronen nach dem zugehörigen Streuwinkel, wobei Bildkontraste nach zwei verschiedenen Methoden erreicht werden. Bei der Hellfeldmethode wird die Objektivblende in der Beugungsbildebene zentriert und in Abhängigkeit von der Blendengröße die Beugungsanteile mit großen und mittleren Streuwinkeln ausgeblendet. Partikel die aus Elementen mit hoher Ordnungszahl bestehen werden dadurch dunkler abgebildet als solche mit niedrigerer Ordnungszahl. Im Gegensatz dazu wird bei der Dunkelfeldmethode die Objektivöffnung auf Elektronen eines bestimmten Beugungswinkels eingestellt. Es werden ausschließlich Partikel hell abgebildet, die zu diesem Beugungsanteil beitragen [9].

Zusätzlich wird die Probe mittels der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) chemisch analysiert. Dabei wird durch den Beschuss mit Elektronen bzw. Röntgenstrahlung ein Elektron aus einer inneren Schale eines Atoms herausgeschlagen. Die entstandene Lücke wird sofort durch ein energiereicheres Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants frei und die dadurch entstandene Röntgenstrahlung charakterisiert das Element. Für ein Element sind verschiedene Übergänge erlaubt, abhängig davon in welcher Schale die Lücke besteht und aus welcher Schale das energiereichere Elektron kommt. Da die Energie der Röntgenstrahlung von der Ordnungszahl der Atome abhängt, kann anhand der Röntgenspektren auf die chemische Zusammensetzung der Probe geschlossen werden. Aus der spektralen Intensität wird auf die Häufigkeit der Atome (quantitative Analyse) zurückgerechnet [41].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Alterung auf die Edelmetallpartikel des Drei-Wege-Katalysators mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Anhand der konditionierten und dynamisch gealterten Katalysatoren soll die Veränderung der Partikelgröße mit der Entwicklung

der Dispersion in Bezug gesetzt werden. Von besonderem Interesse für die Simulation war dabei die Unterscheidung der Dispersionen von Rhodium und Palladium, da die messbare Dispersion nur der Summe der katalytisch aktiven Pd- und Rh-Oberflächen entspricht.

### 4.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD = X-ray diffraction) ist eine Methode um die Struktur von Kristallen oder Quasikristallen, wie beispielsweise Edelmetallpartikel oder Trägermaterialien, zu untersuchen. Die Röntgenbeugung liefert Informationen über Gittertypen, Abstände von Kristallebenen sowie die Positionen der Atome in Molekülen und kann sogar strukturelle Änderungen im Verlauf chemischer Reaktionen sichtbar machen. Grundlage dieser Messmethode ist die charakteristische Eigenschaft von elektromagnetischen Wellen zur Interferenz. Das daraus resultierende Beugungsmuster lässt Rückschlüsse auf die angestrebten Informationen zu [5].

Die in dieser Arbeit verwendete Pulverdiffraktometrie [30] geht auf Arbeiten von Debye und Scherrer zurück. Die pulverförmige Probe wird auf einer flachen Scheibe verteilt und das Beugungsmuster ermittelt. Die zufällige Verteilung der Kristallite im Pulver stellt sicher, dass einige Kristallebenen in ihrer Orientierung das Bragg'sche Gesetz erfüllen:

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Dabei bezeichnet  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $d$  den Kristallebenenabstand und  $\theta$  den Einfallswinkel bzw. Glanzwinkel. Jeder Satz von Kristallebenen (Miller'sche Indizes –  $hkl$ ) führt zu Reflexen bei einem jeweils gegebenem Winkel. Die so entstehenden Beugungsmuster gleichen einer Art Fingerabdruck der Substanzen und können qualitativ analysiert werden.

Zusätzlich enthalten die Reflexe im Beugungsbild durch die Position  $\theta$ , die Intensität und die Profilform Informationen über die untersuchten Phasen. Die Größe eines Kristalls lässt sich auf Grundlage der Linienverbreiterung von Röntgenreflexen bestimmen. Die mittlere Kristallitgröße kann mit Hilfe der Scherrer-Gleichung abgeschätzt werden.

## Charakterisierungsmethoden

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta_0} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

$L$	mittlere Kristallitgröße	[m]
$K$	Scherrer-Konstante (Strukturfaktor für Kristallitform)	[-]
$\lambda$	Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung	[m]
$\Delta(2\theta)$	Halbwertsbreite	[rad]
$\cos \theta_0$	Glanzwinkel	[°]

Dabei kann die Verbreiterung von Braggreflexen verschiedene Ursachen haben, weshalb die Beiträge aus Defekten in der Kristallstruktur, kleinen Korngrößen und instrumenteller Verbreiterung unterschieden werden müssen [30]. Für die vorliegende Arbeit war die Bestimmung der Kristallitgröße vor und nach der Alterung von Interesse. Zum einen ist zu beachten, dass die Kristallitgröße im Mittel unterhalb von 100 nm liegt, da hier eine messbare Verbreiterung des Beugungsreflexes auftritt. Zum Anderen können die Reflexe kleiner Partikel einer Phase, die nur in geringen Konzentrationen vorliegen unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Die Reflexbreite nimmt mit abnehmender Kristallitgröße zu, so dass die Reflexe sehr kleiner Partikel nicht mehr vom Grundsignal der Messung zu unterscheiden sind.

## **5 Untersuchung der Alterungseffekte bei kommerziellen Drei-Wege-Katalysatoren**

Die technologische Weiterentwicklung und Optimierung von Drei-Wege-Katalysatoren ist gerade hinsichtlich der Auswirkungen von Alterungseffekten auf die Aktivität eine andauernde sowie bedeutsame Herausforderung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgten experimentelle Untersuchungen und numerische Simulationen unterschiedlich gealterter kommerzieller TWCs, die zu einem besseres Verständnis der chemischen und physikalischen Prozesse der Alterung (siehe Kapitel 2.7) sowie den Auswirkungen der Deaktivierung auf das Umsatzverhalten beitragen. Der Einfluss von Alterungseffekten auf die axiale Verteilung der Katalysatoraktivität ist hierbei von besonderem Interesse.

Die exothermen Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche führen zur Ausbildung eines Temperaturprofils in Abhängigkeit des Alterungszustandes und der axialen Position. Ziel in diesem Kapitel ist die Simulation der Aktivität von Drei-Wege-Katalysatoren, bei denen die verschiedenen Edelmetallkomponenten Palladium und Rhodium separat berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck wurden transiente Temperaturprofile von unterschiedlich gealterten Katalysatoren sowie die zugehörigen Edelmetalldispersionen experimentell ermittelt. In den numerischen Simulationen konnte die Aktivität des Katalysators mit der katalytisch aktiven Oberfläche und den sich daraus ergebenden Temperaturprofilen korreliert werden. Der gefundene Zusammenhang trägt dazu bei, die detaillierte Kenntnis der Rollen von Pd und Rh im Alterungsprozess zu erweitern und kann gleichzeitig die Simulation gealterter Proben erleichtern.

Das Verständnis der Eigenschaften eines katalytischen Systems und die Anwendung reaktionskinetischer Modelle setzt die physikalisch-chemische Charakterisierung des betrachteten Katalysators voraus. Neben der Bestimmung der katalytisch aktiven Oberfläche werden zudem weitere Informationen über die Beschaffenheit des Washcoats benötigt. Die Kenntnis über Struktur und Verteilung der einzelnen Katalysatorkomponenten im Washcoat ist von großer Bedeutung für die Modellierung der Transportprozesse und damit letztlich für die Vorhersage des Umsatzes. Weiterhin gilt es zu überprüfen, ob die vorliegenden Edelmetallpartikel als struktursensitiv angesehen werden müssen. Ist dies der Fall, so kommt es zu einer Kopplung zwischen Kinetik und Par-

tikelgröße, wodurch eine Korrelierung des Umsatzverhaltens mit der katalytisch aktiven Oberfläche erschwert werden könnte.

### 5.1 Katalysatorproben und Alterungsbedingungen

Die in dieser Arbeit untersuchten, kommerziellen Drei-Wege-Katalysatoren wurden in einem vorangegangenen Projekt von Mladenov et al. an einem Motorenprüfstand mit Vier-Zylinder-Otto-Motor vermessen [81]. Die Tabelle 5.1 zeigt die in diesem Zusammenhang verwendeten Alterungsprozeduren, wobei alle weiteren Informationen über die Alterung vom Hersteller vertraulich behandelt wurden. Als Referenz wurde ein frischer Katalysator gewählt, der vorab zur Entfernung von Rückständen konditioniert wurde. Weitere Monolithe wurden 20 h lang bei 840, 910 und 920°C in verschiedenen Atmosphären gealtert. Dementsprechend werden die Katalysatoren im Folgenden als Konditioniert, Enthalpie, Homogen und Dynamisch bezeichnet.

Tabelle 5.1: Alterungsmethoden für die kommerziellen Drei-Wege-Katalysatoren [81]

Fall	Bezeichnung	Beschreibung*	Temperatur	Zeit	Luftzahl $\lambda$
1	Konditioniert	frischer, standardisierter Katalysator	-	-	-
2	Alterung durch Enthalpieeintrag	Der Katalysator wurde durch eine reaktive Strömung, zusammengesetzt aus HC, CO und O <sub>2</sub> , gealtert.	840°C	20 h	1,02
3	Homogene Alterung	Die Alterung erfolgte im stationären Betrieb durch heißes Inertgas (N <sub>2</sub> ).	910°C	20 h	0,94
4	Dynamische Alterung	Der Katalysator wurde durch instationäre, betriebsnahe Fahrzyklen gealtert (Wechsel zwischen mageren und fetten Bedingungen).	920°C	20 h	0,85 oder >> 1

\*weitere Informationen über die Alterung wurden vom Hersteller vertraulich behandelt

Für die weiteren Untersuchungen wurden die vier Katalysatoren aus dem Canning entfernt und Proben, mit einer Länge von  $L = 17,5$  mm sowie einem Durchmesser von  $D = 17,5$  mm, aus dem



## Alterungseffekte

Gesamtmonolithen (Länge = 10,5 cm und Durchmesser = 10,5 cm) entnommen (siehe Abbildung 5.1). Dabei bezeichnet Position 1 die Mitte des Monolithen und die Bereiche 1-4 die verschiedenen Abschnitte entlang der z-Achse. Der Querschnitt zeigt, dass die Positionen 2 und 3 von der Mitte weiter nach außen versetzt sind, wodurch im Folgenden radiale Einflüsse durch die Beladung bzw. Beschichtung anhand der konditionierten Proben überprüft werden konnten.

Das wabenförmige Trägermaterial der Drei-Wege-Katalysatoren besteht aus Cordierit und weist eine Zelldichte von 400 cpsi (cells per square inch, entspricht 62 Kanälen pro  $\text{cm}^2$ ) auf. Als Edelmetallkomponenten werden Palladium und Rhodium mit einer Gesamtbeladung von 100  $\text{g}/\text{ft}^3$  (entspricht  $3,5 \text{ kg}/\text{m}^3$ ) in einem Verhältnis von  $\frac{\text{Pd}}{\text{Rh}} = \frac{14}{1}$  verwendet. Die Katalysatoren enthalten als Speicherkomponente ein Cer-Zirkon-Mischoxid.

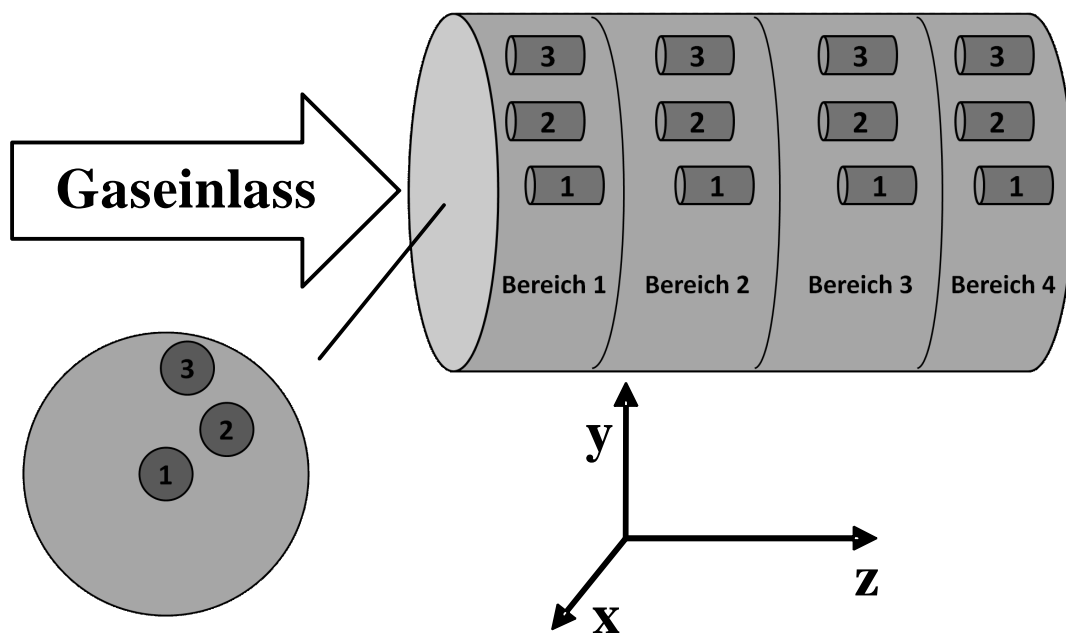


Abbildung 5.1: Probenentnahme aus dem Gesamtmonolithen der kommerziellen Drei-Wege-Katalysatoren

## 5.2 CO-Light-Off Messungen

Die experimentellen Untersuchungen der Aktivität der TWC-Proben wurden anhand der stark exothermen Oxidationsreaktion von Kohlenmonoxid an einem Synthesegasprüfstand durchgeführt. Die mitunter sehr komplexen Reaktionsmechanismen realer Abgasgemische sollten dadurch vereinfacht werden und der Informationsgewinn über die alterungsbedingte Temperaturentwicklung vergrößert werden. Die Abbildung 5.2 zeigt schematisch den Verlauf einer typischen Light-Off Kurve der vorliegenden Messungen, die sich aufgrund der freigesetzten Wärme infolge der chemischen Reaktionen ausbildet. Üblicherweise wird vereinfachend angenommen, dass der Light-Off der Temperatur entspricht, bei der ein Umsatz von 50% erreicht wird [33, 123]. Die Geschwindigkeit mit der heterogen katalysierte Reaktionen ablaufen, wird in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Geschwindigkeit verschiedener Teilschritte bestimmt. Im unteren Temperaturbereich limitiert im Wesentlichen die Kinetik der Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit. Für Temperaturbereiche in denen die Reaktionen im Katalysator zünden, ist die Porendiffusion geschwindigkeitsbestimmend. Für den Bereich höherer Temperaturen hängt die Geschwindigkeit hauptsächlich vom äußeren Stofftransport ab, d. h. von der Diffusion der Edukte aus der Gasphase zur Oberfläche.

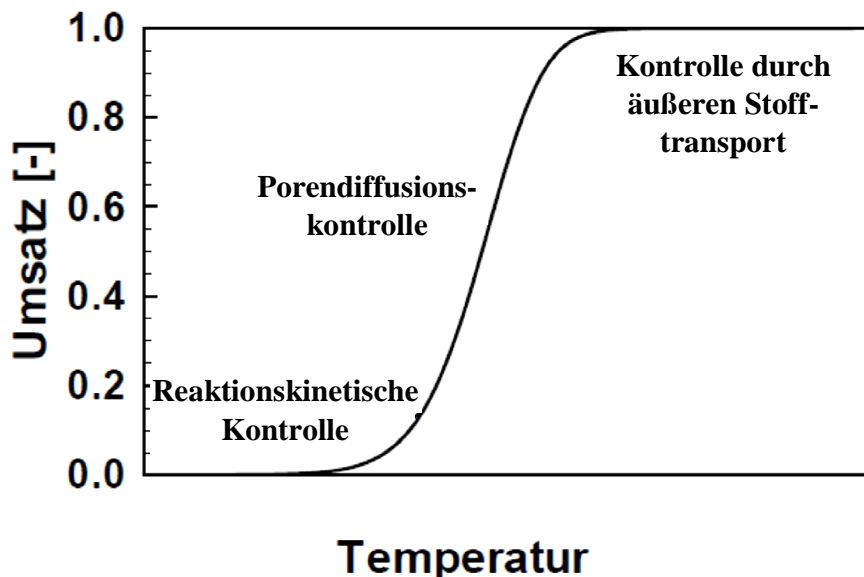


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung einer Light-Off Kurve [81]

## Alterungseffekte

Der für die experimentellen Untersuchungen verwendete Synthesegasprüfstand setzt sich aus einer Gasdosierung, dem Reaktor und einer Analyseeinheit zusammen.

Die Dosierung der Gase erfolgte über Einzelgasströme die mit Masseflussreglern gesteuert wurden. Die große Distanz von mehr als 2 m zwischen Dosiereinheit und Reaktor, im Verhältnis zum Leitungsdurchmesser von 3 mm, garantierte eine homogene Vermischung der Gase. Die Temperatur von 90°C in den Zuleitungen verhinderte unerwünschte Gasphasenreaktionen, da die Zündtemperatur von CO oberhalb von 600°C liegt.

Die heterogenen Reaktionen erfolgten in einem 1,0 m langen Reaktor aus Quarzglas, der mit Isolierschichten und Heizbändern umwickelt wurde um die Temperatur steuern zu können. Die Proben wurden zur Vermeidung von Bypassströmungen mit Glaswolle fixiert. Das reaktive Gasgemisch wurde mit einer Zusammensetzung von CO = 2,0 Vol.-%, O<sub>2</sub> = 1,5 Vol.-% sowie Stickstoff als Restgas dem Reaktor zugeführt. Der Gesamtvolumenstrom von 5 l/min bei SATP orientierte sich dabei an den Vorgaben des Motorenprüfstandes mit einer Raumgeschwindigkeit von GHSV = 60000 1/h. Die GHSV (Gas Hour Space Velocity) wird aus dem Probenvolumen  $V_R$  und dem entsprechenden Volumenstrom  $\dot{V}$  berechnet:

$$\text{GHSV} = \frac{\dot{V}}{V_R} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Bei stationären Einströmbedingungen wurde die Aktivität der Katalysatoren mittels CO-Light-Off Messungen mit Hilfe einer Heizrampe von 5 K/min in einem Temperaturbereich zwischen 100°C und 250°C untersucht.

Die Analyse des Austrittsgases erfolgt mit einem nichtdispersivem Infrarotsensor (URAS = Ultrarot-Adsorptions-Spektrometer). Dadurch war die zeitlich aufgelöste Bestimmung des CO-Umsatzes anhand der gemessenen Ausgangskonzentration von CO<sub>2</sub> möglich. Um die ermittelten Umsätze zusätzlich mit der Temperatur korrelieren zu können, wurde mit Hilfe von K-Typ-Thermoelementen in einem Abstand von 3 mm direkt hinter der Katalysatorprobe der Temperaturverlauf gemessen. Alle Messergebnisse konnten reproduziert werden.

### 5.3 CO-Chemisorption

In der vorliegenden Arbeit wurde die Edelmetalldispersion mit der Tieftemperatur Methode und Kohlenmonoxid als Adsorbat bestimmt. Die theoretischen Grundlagen sind in Kapitel 4.1 behandelt worden. Die TWC-Proben wurden in einen Quarzglasrohrreaktor eingesetzt und zur Vermeidung von Gasbypassströmungen in Quarzwolle eingewickelt. Die Volumenströme wurden mit Massenflussreglern (MFC) der Fa. Bronkhorst eingestellt. Der Reaktor wurde mit einem elektrischen Ofen beheizt, wobei die Steuerung durch Widerstandsheizungen der Fa. Eurotherm und die Temperaturmessung mit K-Typ-Thermoelementen erfolgte.

Zunächst wurden die Proben in einem Oxidations-/Reduktions-Zyklus vorbehandelt, um einen reproduzierbaren Grundzustand herzustellen. Der Gesamtfluss betrug sowohl während der Vorbehandlung als auch bei der Messung 0,5 l/min bei SATP.

Zuerst wurden mit Hilfe eines sauerstoffreichen Gemisches (5 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) bei einer Temperatur von 400°C sämtliche Rückstände von den Proben entfernt. Danach wurde der Reaktor bei konstanter Temperatur für 15 min mit reinem Stickstoff gespült. Anschließend erfolgte bei 400°C eine vollständige Reduktion der Edelmetalloberflächen, indem für weitere 15 Minuten ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Stickstoff (4 Vol.-% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) die Proben durchströmte. Im Anschluss mussten die Proben auf eine Temperatur von -75°C abgekühlt werden. Dazu wurde der Reaktor zunächst im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend in ein Gemisch aus Isopropanol und Trocken-Eis eingebracht. Während der gesamten Abkühlphase wurde die Probe permanent mit reinem N<sub>2</sub> gespült.

Sobald die Temperatur ( $T = -75^{\circ}\text{C}$ ) erreicht war, begann die Messung, indem die Proben von einem Gasgemisch aus 100 ppm CO und Stickstoff (Rest) durchströmt wurden (CO-Sättigung). Die CO-Moleküle adsorbierten selektiv auf der Oberfläche der Edelmetallkomponenten. Der Verlauf der CO-Austrittskonzentration (Sättigungskurve) wurde mit einem Infrarot Gas-Analysator (BINOS 1000) detektiert. Die Stoffmenge an adsorbiertem CO wurde durch die Differenz der zeitlichen Integration der CO-Austrittskonzentration einer Leerrohrmessung, die vorab zur Bestimmung des Reaktortotvolumens durchgeführt wurde, und der gemessenen Sättigungskurve bestimmt. Die Ergebnisse konnten alle reproduziert werden.

## Alterungseffekte

Die Edelmetalldispersion  $D_{EM}$  kann dann aus dem Verhältnis der experimentell bestimmten Menge CO ( $n_{CO}^{TPD}$ ), stellvertretend für die Oberflächenatome der Edelmetalle, zur gesamten Stoffmenge an Edelmetallen  $n_{EM}^{total}$  berechnet werden:

$$D_{EM} = \frac{n_{CO}^{TPD}}{n_{EM}^{total}} = \frac{n_{CO}^{TPD} * M_{EM}^{total}}{m_{EM}^{total}} \quad (Gl. 5.2)$$

Wobei  $n_{EM}^{total}$  aus der gegebene Edelmetallbeladung  $m_{EM}^{total} = 3,5 \frac{kg}{m^3}$  bestimmt wird.

Zur Modellierung der Aktivität und damit zur Beschreibung des Alterungszustandes der Katalysatoren wurde für die numerischen Simulationen der Modellparameter  $F_{cat/geo}$  verwendet.  $F_{cat/geo}$  wird als Verhältnis von katalytisch aktiver Oberfläche  $A_{cat}$  zur geometrischen Oberfläche  $A_{geo}$  definiert und wird aus der gemessenen Edelmetalldispersion berechnet.

$$F_{cat/geo} = \frac{A_{cat}}{A_{geo}} = \frac{\frac{n_{CO}^{TPD}}{\Gamma_{total}}}{A_{geo}} = \frac{D_{EM} \frac{m_{EM}^{total}}{\Gamma_{total} M_{EM}^{total}}}{(\pi d_{Kanal} L_{Probe}) \left( \frac{\pi}{4} d_{Probe}^2 cpsi \right)} \quad (Gl. 5.3)$$

Die katalytisch aktive Oberfläche  $A_{cat}$  wird dabei aus der gemessenen Edelmetalldispersion  $D_{EM}$ , der Oberflächenplatzdichte  $\Gamma_{total}$  (siehe Kapitel 3.4.3) sowie der gegebenen Edelmetallbeladung  $m_{EM}^{total}$  berechnet. Die geometrische Oberfläche  $A_{geo}$  ist durch die Mantelfläche aller als zylindrisch angenommenen Kanäle der gemessenen Probe gegeben, wobei  $d_{Kanal}$  der Kanaldurchmesser und  $L_{Probe}$  die Länge der Probe sind. Die Anzahl der relevanten Kanäle berechnet sich aus dem Durchmesser der Probe  $d_{Probe}$  sowie der gegebenen Zelldichte des Gesamtmonolithen  $cpsi$ .

Für den hier gewählten Ansatz muss zusätzlich eine Unterscheidung für die Edelmetalle Palladium und Rhodium berücksichtigt werden:

$$F_{cat/geo}(total) = F_{cat/geo}(Pd) + F_{cat/geo}(Rh) \quad (Gl. 5.4)$$

## Alterungseffekte

Es sei nochmals darauf verwiesen, dass die Chemisorption als Untersuchungsmethode eine Summenbestimmung über alle aktiven Edelmetalloberflächen darstellt, da während des Adsorptionsvorgangs nicht zwischen den einzelnen Komponenten (Palladium/Rhodium) differenziert werden kann. Es liegt keine Information über die Selektivität bei der Adsorption vor. Das Verhältnis der Edelmetalle entspricht bei den hier untersuchten Proben Pd/Rh = 14/1. Es gilt dann:

$$\Gamma_{\text{total}} = \frac{14}{15} \Gamma_{\text{Pd}} + \frac{1}{15} \Gamma_{\text{Rh}} \quad (\text{Gl. 5.5})$$

$$m_{\text{EM}}^{\text{total}} = \frac{14}{15} m_{\text{EM}}^{\text{Pd}} + \frac{1}{15} m_{\text{EM}}^{\text{Rh}} \quad (\text{Gl. 5.6})$$

Die Berechnung von  $F_{\text{cat/geo}}$  erfolgt unter der Annahme, dass die Beladung den Herstellerangaben entspricht und während der Alterung nicht durch die Bildung flüchtiger Oxide signifikant verringert wurde.  $F_{\text{cat/geo}}$  verhält sich direkt proportional zur gemessenen Dispersion.

Die Tabelle 5.2 zeigt die experimentell bestimmten sowie die in der Simulation verwendeten  $F_{\text{cat/geo}}$ -Werte für die einzelnen Bereiche der unterschiedlich gealterten Katalysatoren. Dabei werden ausschließlich die Proben auf Position 1 entlang der z-Achse der Katalysatoren berücksichtigt. Der Alterungszustand lässt sich dadurch bestimmen, dass die Werte für  $F_{\text{cat/geo}}(\text{Pd})$  und  $F_{\text{cat/geo}}(\text{Rh})$  derart variiert werden, dass die gemessenen und simulierten Umsatzprofile der CO-Light-Off Messungen übereinstimmen (siehe Kapitel 5.7). Die gemessenen Dispersionen zeigen, dass der vorgeschlagene Ansatz prinzipiell funktioniert.

## Alterungseffekte

Tabelle 5.2: Axialer Verlauf der  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Werte für die verschieden gealterten Katalysatoren  
(Entlang der z-Achse)

Fall	Beschreibung	$F_{\text{cat}/\text{geo}}$	Bereich				
			1	2	3	4	
1	Konditioniert	Experiment	123	154	147	152	
		total	123*	154	147	152	
		Simulation	Pd	112*	143	136	141
		Rh	11*	11	11	11	
2	Alterung durch Enthalpieeintrag	Experiment	79	62	70	60	
		total	79	62	70	60	
		Simulation	Pd	70	57,5	66	56,5
		Rh	9	4,5	4	3,5	
3	Homogene Alterung	Experiment	45	81	83	72	
		total	45	81	83	72	
		Simulation	Pd	41	77,5	79,5	68
		Rh	4	3,5	3,5	4	
4	Dynamische Alterung	Experiment	49	53	56	52	
		total	49	53	56	52	
		Simulation	Pd	47	51,5	54,5	50,5
		Rh	2	1,5	1,5	1,5	

\* Ursache der Abweichungen vom vorausgesetzten Edelmetallverhältnis sind Alterungseffekte und Verunreinigungen infolge der Messungen am Motorenprüfstand

Es wurde für den konditionierten Katalysator in Bereich 1 eine geringere Dispersion als in den darauffolgenden Bereichen 2-4 gemessen. Die Dispersion sollte bei einem frischen Katalysator über den gesamten Monolithen weitgehend gleichverteilt sein. Die Ursache für den Anstieg kann zum einen darin liegen, dass während der Messungen am Motorenprüfstand die Temperatur am

## Alterungseffekte

Katalysatoreingang höher war als im weiteren Verlauf, so dass es dadurch im Bereich 1 bereits zu einer unerwünschten thermischen Alterung gekommen war. Zum anderen kann eine Vergiftung des Katalysators durch Zusätze im Kraftstoff oder durch die Motorschmiermittel die gesunkene Edelmetalldispersion erklären. Die daraus resultierende chemische Alterung tritt hauptsächlich am Katalysatoreingang auf.

Die verschiedenen Alterungsprozeduren führen zu unterschiedlichen Alterungseffekten und damit zu spezifischen Auswirkungen auf die Dispersion und den Umsatz. Eine genauere Interpretation der Dispersionsveränderungen für die Katalysatoren Enthalpie, Homogen und Dynamisch kann jedoch nur mit Hilfe der Ergebnisse aus den CO-Light-Off Messungen und den entsprechenden Simulationen erfolgen (siehe Kapitel 5.7).

Generell kann festgestellt werden, dass der stärkste Rückgang der Dispersion in Folge der Alterung im ersten Bereich der Katalysatoren liegt. Für den Fall des durch Enthalpieeintrag gealterten Katalysators zeigt sich im ersten Bereich ein geringerer Verlust an katalytisch aktiver Oberfläche als in den restlichen Bereichen. In Hinsicht auf das angewendete Alterungsverfahren ist dieser Verlauf zu erwarten, da die Alterung durch eine reaktive Strömung einen Temperaturanstieg entlang des Monolithen infolge der chemischen Reaktionen bewirkt. Das bedeutet, dass die Temperatur am Katalysatoreingang am niedrigsten ist und deshalb die Alterung dort am geringsten ausgeprägt ist.

Im Fall des homogen gealterten Katalysators sind die Ergebnisse nicht eindeutig, da die Dispersion im zweiten Bereich deutlich ansteigt und im Verhältnis zum ersten Bereich fast doppelt so hoch ist. Erwartbar ist eine gleichmäßigere Verteilung der Dispersion entlang des gesamten Monolithen auf einem Niveau entsprechend der Bereiche 2-4. Eine denkbare Ursache liegt, analog zum konditionierten Katalysator, in einer hohen Temperatur am Katalysatoreinlass bei den Untersuchungen am Motorenprüfstand. Weitere Rückschlüsse auf die Alterung können erst mit Hilfe der Ergebnisse aus CO-Light-Off Messung und Simulation gezogen werden.

Die stärkste Veränderung wurde beim dynamisch gealterten Katalysator festgestellt. Die Edelmetalldispersion zeigt signifikante Verluste und entspricht nur noch einem Drittel der ursprünglich beim frischen Katalysator vorhandenen.



## 5.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt. Die folgenden Abbildungen zeigen Aufnahmen des FEI Titan 80-300 Mikroskops, aus denen auf die Edelmetallpartikelgröße geschlossen wurde. Für die TEM-Messung musste bei der Präparation der Proben die Elektronentransparenz sichergestellt sein. Aus diesem Grund wurde soweit möglich der Washcoat der verschiedenen Proben mechanisch vom Cordieritträger entfernt und auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz aufgebracht.

Die Ergebnisse aus der Analyse der elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen deutlich, dass eine Abnahme der katalytischen Aktivität aufgrund von Partikelwachstum zu erwarten ist. Die Edelmetalle liegen in Form von Agglomeraten vor. Der durchschnittliche Durchmesser eines Rhodium/Palladium-Agglomerats beträgt im Fall der konditionierten Probe 20 nm, wohingegen er bei der dynamisch gealterten Probe auf 50 nm angewachsen ist. Die Größe der Edelmetallpartikel ( $> 10$  nm) lässt darauf schließen, dass eine Struktursensitivität nicht gegeben ist, wodurch eine Korrelierung der kinetischen Parameter mit der katalytisch aktiven Oberfläche möglich ist. Die EDX-Analyse zeigte eindeutig die Bestandteile des Cordierit und des Washcoats. Weiterhin wurden die typischen Speicherkomponenten Zirkon und Cer gefunden.

Bei den Edelmetallen ist als Hauptkomponente Palladium detektiert worden. Rhodium konnte allenfalls in Spuren nachgewiesen werden, wofür folgende mögliche Ursachen in Betracht gezogen werden.

Zum einen könnten die Edelmetalle als Legierung vorliegen, so dass die Signale von Rhodium durch Palladium überdeckt werden. Dafür spricht die Tatsache, dass in den EDX-Analysen Rhodium nur in Kombination mit Palladium nachgewiesen werden konnte, wohingegen an anderen Stellen Partikel mit ausschließlich palladiumspezifischen Signalen gefunden wurden.

Zum anderen könnten die Rhodiumpartikel zu klein sein, um sie vom Trägermaterial zu unterscheiden. Daraus lässt sich schließen, dass Rh hochdispers auf dem Katalysator verbleibt und selbst mit dem hochauflösenden TEM nicht nachgewiesen werden konnte. Untersuchungen der Affinität von Edelmetallnanopartikeln zu einem  $\text{CeO}_2$ -Träger von Hosokawa et al. haben gezeigt, dass die Rh-Dispersion aufgrund starker Rh-O-Ce-Wechselwirkungen selbst bei hohen Alte-

## Alterungseffekte

ungstemperaturen sehr hoch bleibt. Die Stärke der Wechselwirkungen nimmt in der Reihenfolge Rh > Pd > Pt ab [55]. Für die vorliegende Untersuchung ist anzunehmen, dass die Dispersionsabnahme von Rh schwächer ausgeprägt ist als bei Palladium [99].

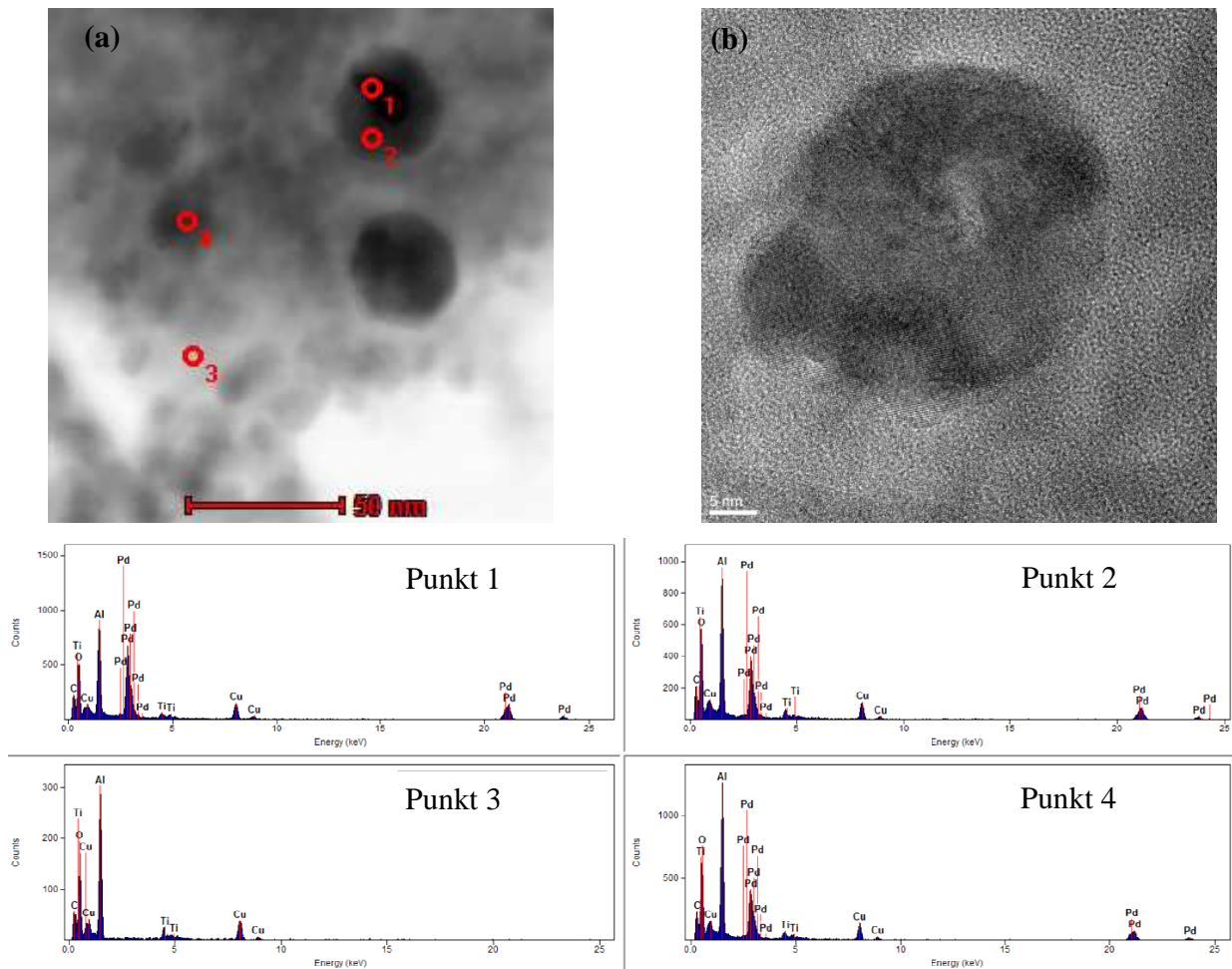


Abbildung 5.3: Konditionierter Katalysator - (a) Hellfeld Bild (b) Hochauflösendes Bild (HRTEM) von Partikel am Messpunkt 1 und EDX-Analysen an den Messpunkten 1-4

Alterungseffekte

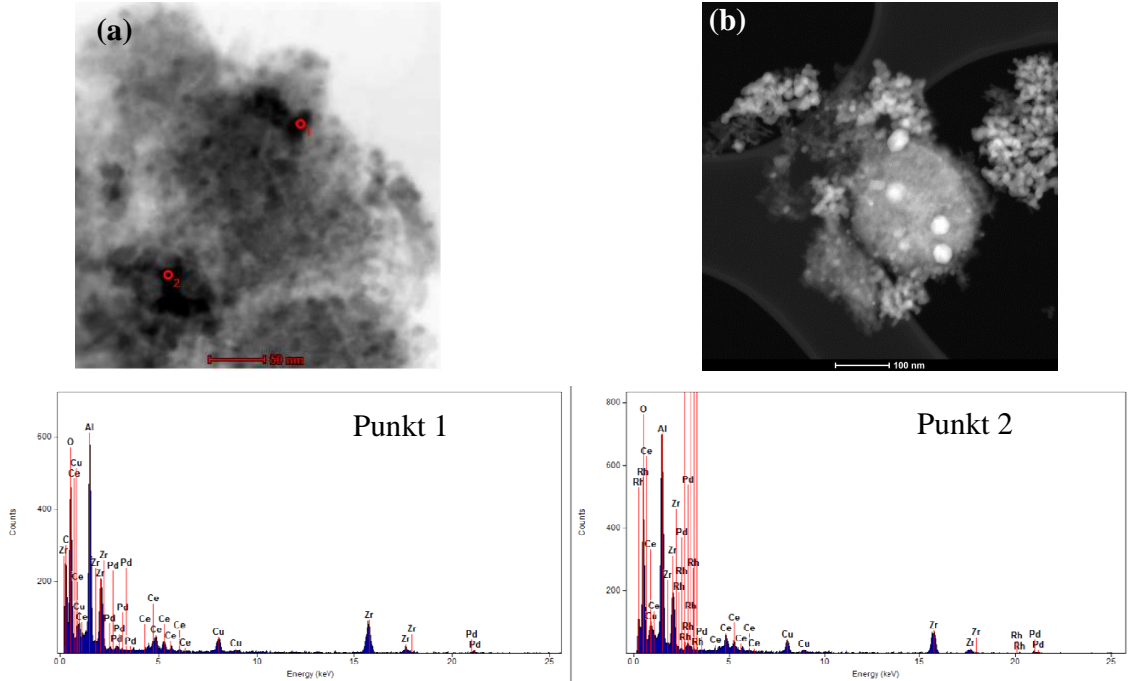


Abbildung 5.4: Konditionierter Katalysator - (a) Hellfeld Bild, (b) HAADF (high-angle annular dark field) Bild und EDX-Analysen an den Messpunkten 1 und 2

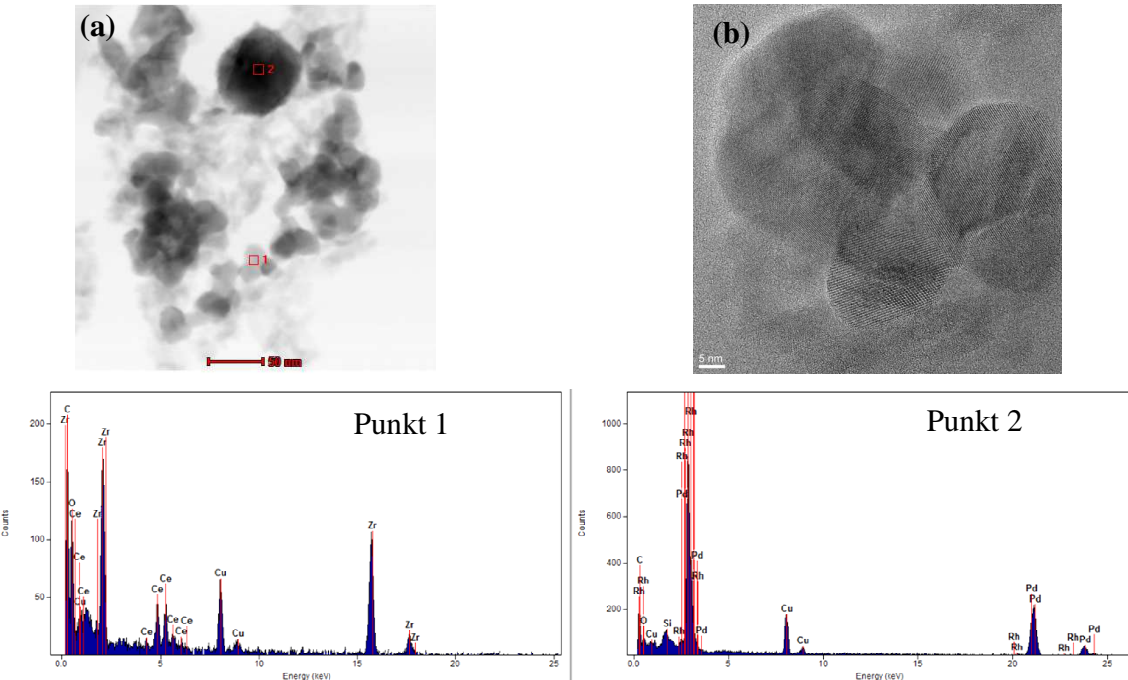


Abbildung 5.5: Dynamisch gealterter Katalysator - (a) Hellfeld Bild, (b) Hochauflösendes Bild (HRTEM) vom Partikel am Messpunkt 2 und EDX-Analysen an den Messpunkten 1 und 2

## Alterungseffekte

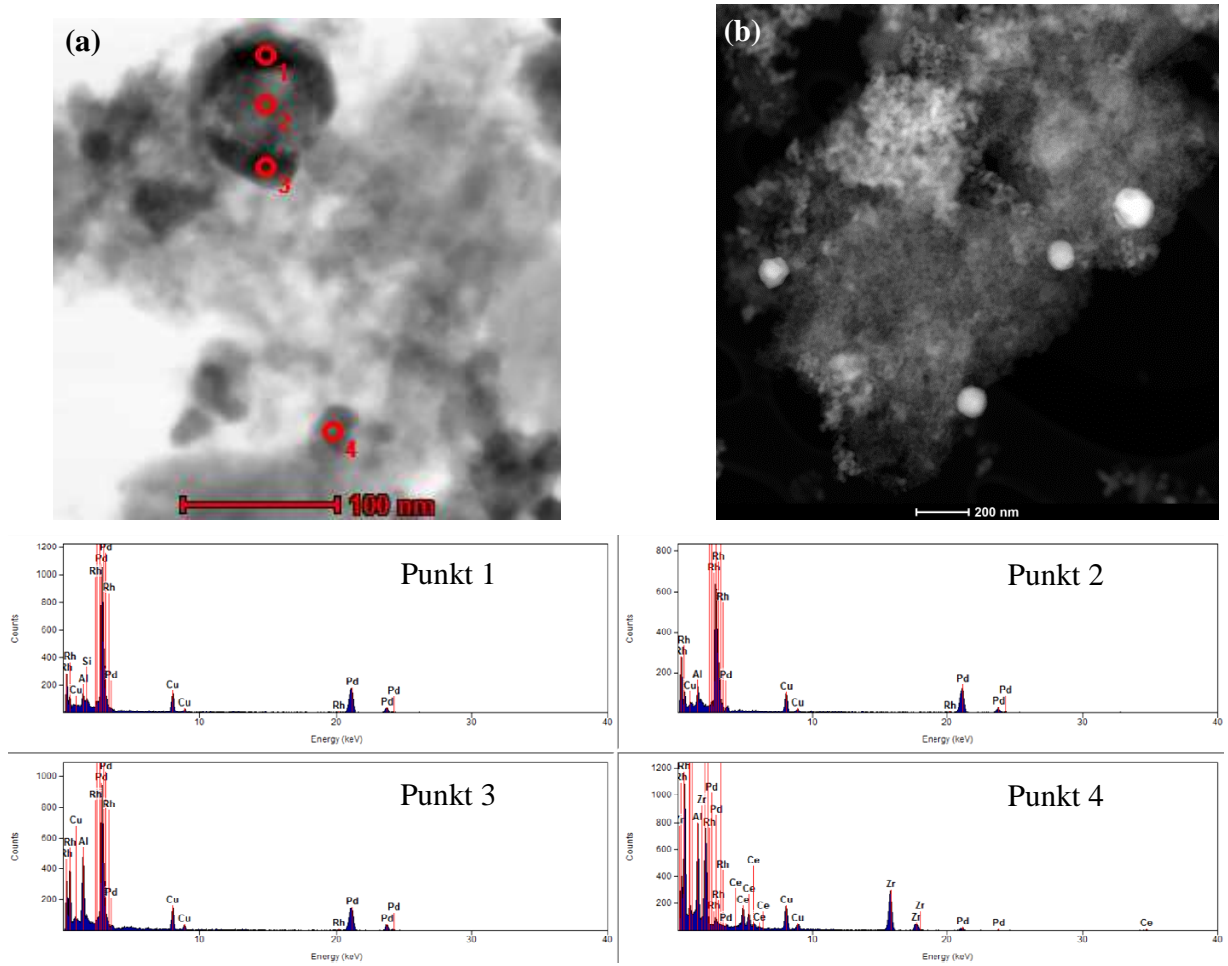


Abbildung 5.6: Dynamisch gealterter Katalysator - (a) Hellfeld Bild, (b) HAADF (high-angle annular dark field) Bild und EDX-Analysen an den Messpunkten 1-4

## 5.5 Röntgendiffraktometrie

Die qualitative Analyse des Röntgendiffraktogramms (siehe Abbildung 5.7) weist eindeutig das Trägermaterial Cordierit inkl. der Aluminiumbestandteile des Washcoats und der Speicherkomponente Cer nach. Ebenso sind die Reflexe des Sauerstoffspeichers Zirkon deutlich zu sehen. Aufgrund der geringen Edelmetallbeladung sind die Beugungsmaxima für Palladium und Rhodium weit weniger ausgeprägt. Im Fall der Rhodiumpartikel sind die gefundenen Reflexe nah an der Nachweisgrenze, was darauf schließen lässt, dass Rh in den untersuchten Proben hochdispergiert vorliegt.

Die Scherrer-Analyse ergab für die Edelmetallpartikel der konditionierten Probe einen Durchmesser von 20 nm. Infolge der dynamischen Alterung wurde ein Wachstum der Edelmetallkristallite auf 50 nm beobachtet. Dieses Ergebnis deckt sich im Wesentlichen mit den Erkenntnissen der TEM Untersuchungen, wobei die Überlagerung der Reflexe von Palladium und Rhodium auch in diesem Fall eine Unterscheidung verhindert.

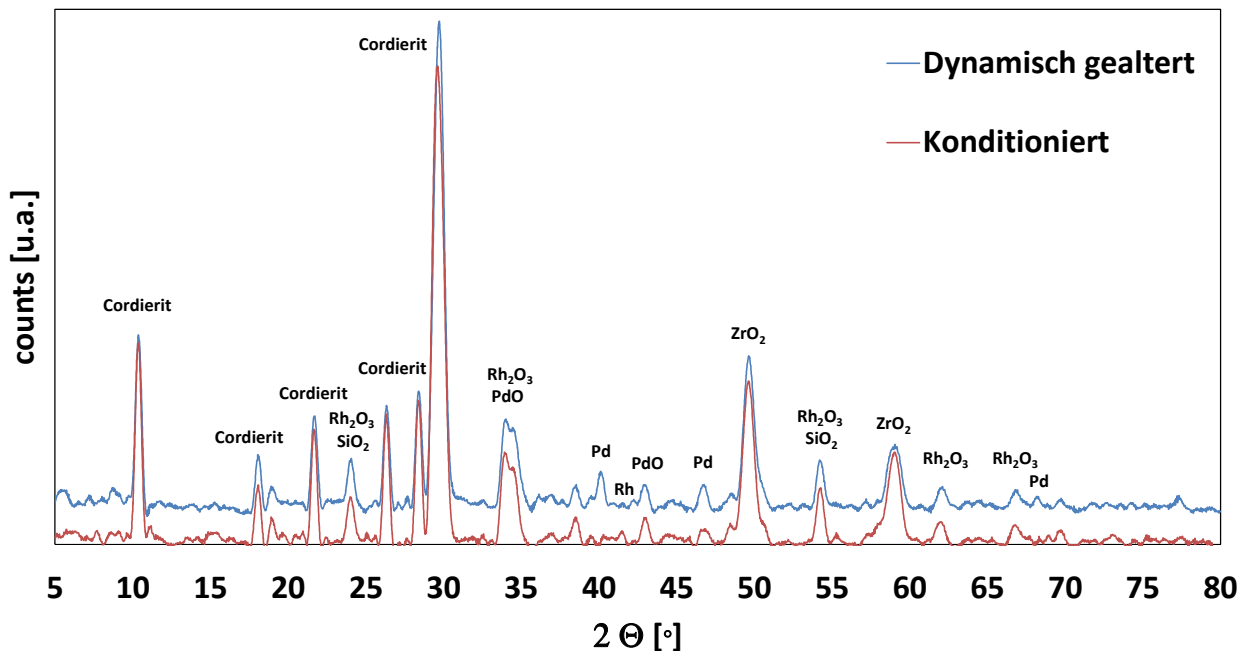


Abbildung 5.7: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie des Drei-Wege-Katalysators in konditioniertem und dynamisch gealtertem Zustand

## 5.6 Mikrokinetische Modellierung

Die Simulation des monolithischen Wabenkörpers erfolgt in diesem Kapitel durch die Betrachtung eines repräsentativen Einzelkanals mit zylindersymmetrischem Querschnitt. Dieses Vorgehen ist, wie in Kapitel 1 gezeigt, zweckmäßig bei homogener Konzentrations-, Geschwindigkeits- und Temperaturverteilung am Eingang des Monolithen. Außerdem werden ein laminares Strömungsfeld und adiabatische Randbedingungen vorausgesetzt. Die Simulationen werden mit DETCHEM<sup>CHANNEL</sup> durchgeführt [27]. Die Oberflächenreaktionen sind durch mikrokinetische Reaktionsmechanismen beschrieben, die Rhodium und Palladium separat berücksichtigen. Aufgrund der niedrigen Temperaturen ( $T < 300^\circ\text{C}$ ) können Gasphasenreaktion vernachlässigt werden.

### 5.6.1 Elementarkinetischer Reaktionsmechanismus für Rhodium

Für die Beschreibung der an der Edelmetallkomponente Rhodium stattfindenden Reaktionen bei der Oxidation von Kohlenmonoxid wird ein Teil eines für die Wassergas-Shift-Reaktion entwickelten, umfassenderen Reaktionsmechanismus herangezogen [63]. Dabei wurde die Oberflächenplatzdichte  $\Gamma_{Rh} = 2,72 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$  aus der Anzahl der experimentell bestimmten Rhodiumatome auf der Oberfläche  $\left(1,67 \times 10^{15} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}\right)$  berechnet [86].

Tabelle 5.3: Oberflächenreaktionsmechanismus für die CO Oxidation über Rhodium [63]

Nr.	Reaktion	A [cm, mol, s]	$\beta$ [-]	$E_a$ [kJ/mol]
R1	$\text{O}_2 + \text{Rh} + \text{Rh} \rightarrow \text{O-Rh} + \text{O-Rh}$	$1,000 \times 10^{-2\ddagger}$	-	-
R2	$\text{O-Rh} + \text{O-Rh} \rightarrow \text{Rh} + \text{Rh} + \text{O}_2$	$5,329 \times 10^{22}$	- 0,137	386,995
R3	$\text{CO}_2 + \text{Rh} \rightarrow \text{CO}_2\text{-Rh}$	$4,800 \times 10^{-2\ddagger}$	-	-
R4	$\text{CO}_2\text{-Rh} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Rh}$	$3,920 \times 10^{11}$	0,315	20,505
R5	$\text{CO} + \text{Rh} \rightarrow \text{CO-Rh}$	$4,971 \times 10^{-1\ddagger}$	-	-
R6	$\text{CO-Rh} \rightarrow \text{CO} + \text{Rh}$	$1,300 \times 10^{13}$	0,295	$134,070 - 47 \Theta_{\text{CO}}$
R7	$\text{CO-Rh} + \text{O-Rh} \rightarrow \text{CO}_2\text{-Rh} + \text{Rh}$	$6,183 \times 10^{21}$	0,034	$129,982 - 47 \Theta_{\text{CO}}$
R8	$\text{CO}_2\text{-Rh} + \text{Rh} \rightarrow \text{CO-Rh} + \text{O-Rh}$	$5,752 \times 10^{22}$	- 0,175	106,492
R9	$\text{CO-Rh} + \text{Rh} \rightarrow \text{C-Rh} + \text{O-Rh}$	$6,390 \times 10^{21}$	0,000	$174,758 - 47 \Theta_{\text{CO}}$
R10	$\text{C-Rh} + \text{O-Rh} \rightarrow \text{CO-Rh} + \text{Rh}$	$1,173 \times 10^{22}$	0,000	92,142

„Rh“ bezeichnet einen unbedeckten Oberflächenplatz

<sup>‡</sup> Haftkoeffizient (siehe Kapitel 3.4.3)

### 5.6.2 Elementarkinetischer Reaktionsmechanismus für Palladium

Es wird ein neuer Reaktionsmechanismus mit Palladium als katalytisch aktiver Komponente für die Oxidation von CO aus den Arbeiten von Maier<sup>1</sup> et al. vorgestellt. Tabelle 5.4 zeigt die Elementarreaktionen von drei Gasphasen- und 5 Oberflächenspezies. Die Adsorptions- und Desorptionvorgänge sowie die Oberflächenreaktionen der beteiligten Stoffe (Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Sauerstoff) basieren auf einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.

Tabelle 5.4: Oberflächenreaktionsmechanismus für die CO Oxidation über Palladium [45]

Nr.	Reaktion	A [cm, mol, s]	$\beta$ [-]	$E_a$ [kJ/mol]
R1	$O_2 + Pd + Pd \rightarrow O-Pd + O-Pd$	$7,000 \times 10^{-2\ddagger}$	-	-
R2	$O-Pd + O-Pd \rightarrow Pd + Pd + O_2$	$3,981 \times 10^{21}$	- 0,044	$223,393 - 90 \theta_O$
R3	$CO_2 + Pd \rightarrow CO_2-Pd$	$5,776 \times 10^{-3\ddagger}$	- 0,022	0,022
R4	$CO_2-Pd \rightarrow CO_2 + Pd$	$7,244 \times 10^{11}$	0,088	25,424
R5	$CO + Pd \rightarrow CO-Pd$	$8,400 \times 10^{-1\ddagger}$	-	-
R6	$CO-Pd \rightarrow CO + Pd$	$4,674 \times 10^{14}$	- 0,088	$138,936 - 33 \theta_{CO}$
R7	$CO-Pd + O-Pd \rightarrow CO_2-Pd + Pd$	$2,078 \times 10^{20}$	0,088	$107,914 - 33 \theta_{CO}$
R8	$CO_2-Pd + Pd \rightarrow CO-Pd + O-Pd$	$5,109 \times 10^{22}$	- 0,088	$166,776 + 45 \theta_O$
R9	$C-Pd + O-Pd \rightarrow CO-Pd + Pd$	$3,700 \times 10^{21}$	0,000	$0,000 + 33 \theta_{CO}$
R10	$CO-Pd + Pd \rightarrow C-Pd + O-Pd$	$5,189 \times 10^{22}$	0,000	$210,740 + 45 \theta_O$

„Pd“ bezeichnet einen unbedeckten Oberflächenplatz

$\ddagger$  Haftkoeffizienten (siehe Kapitel 3.4.3)

Die relevanten Parameter der Reaktionen, wie Adsorptionskoeffizienten, Enthalpie und Aktivierungsenergie, wurden von Maier mit der UBI-QEP (unity bond index-quadratic exponential potential) Methode [109] bestimmt. Die Werte für die Desorption des Sauerstoffs von der Palladiumoberfläche wurden von TPD-Messungen an polykristallinem Palladium bei niedriger Sauer-

<sup>1</sup> Der Mechanismus ist Teil der eigenen Publikation:

C. Hauck, S. Tischer, L. Maier, O. Deutschmann, Modelling of local aging effects of commercial three-way catalysts: Spatial temperature and CO conversion profiles, The Canadian Journal of Chemical Engineering 92 (2014) 1587-1596.

## Alterungseffekte

stoffbedeckung der Oberfläche abgeleitet [105]. Die Adsorption und Desorption von Kohlenmonoxid ist in verschiedenen Arbeiten an Palladium untersucht worden [23, 31, 32]. Dabei kamen sowohl mikrokalorimetrische als auch spektroskopische Methoden zum Einsatz. Dropsch et al. bestimmten den Energiebereich der Desorption für Pd-Katalysatoren mit verschiedenen Trägermaterialien (Si, Al, Ti) auf  $99 - 162 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  [31]. In Übereinstimmung mit dem von Shusterovich theoretisch berechneten Wert von  $142 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  [109] wird für den Mechanismus der experimentelle Durchschnitt von  $138 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  gewählt.

Die Oberflächenplatzdichte von  $\Gamma_{\text{Pd}} = 1,55 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$  ist über eine Monolage (ML – monolayer) Palladiumatome definiert [45]. Dabei wird  $1 \text{ ML} = 9,35 \times 10^{14} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$  aus der Oberfläche von Pd(110) einer rechteckigen Elementarzelle mit den Abmaßen  $3,89 \times 2,75 \text{ \AA}$  abgeschätzt. Die thermodynamische Konsistenz des vorliegenden Reaktionsmechanismus (siehe Kapitel 3.4.5) wurde mit DETCHEM<sup>ADJUST</sup> sichergestellt [75].



## 5.7 Diskussion der Ergebnisse

Die experimentellen Untersuchungen der Aktivität wurde an den vier verschiedenen gealterten Katalysatoren am Synthesegasprüfstand nach der in Kapitel 5.2 gezeigten Methode durchgeführt. Die Unterteilung der Gesamtmonolithen in die verschiedenen Bereiche (siehe Kapitel 5.1) ermöglicht sowohl die Messung der axialen Veränderung der Light-Off Profile als auch der zugehörigen Dispersionen. In der Simulation werden die Auswirkungen der Alterung auf die Aktivität nur durch die Modifikation des Modellparameters  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  beschrieben. Der Alterungszustand wurde modelliert, indem die  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Werte für Palladium und Rhodium variiert wurden, so dass die experimentell ermittelten CO-Light-Off Profile mit den Simulierten koinzidieren. Daraus können Rückschlüsse auf die katalytisch aktive Oberfläche gezogen werden. Die experimentell bestimmten Chemisorptionswerte (siehe Kapitel 5.3) zeigen, dass die Auswirkungen der Alterungseffekte auf den Umsatz mit dem präsentierten Ansatz beschrieben werden können.

Die geometrische Struktur der Proben und die vorausgesetzten Modellparameter (Angaben vom Katalysatorhersteller) für die numerischen Berechnungen können Tabelle 5.5 entnommen werden. Es werden adiabatische Bedingungen vorausgesetzt. Zur Modellierung der katalytischen Prozesse auf der Oberfläche wurden die Reaktionsmechanismen für Palladium und Rhodium aus Kapitel 5.6 verwendet.

Tabelle 5.5: Modellparameter eines repräsentativen Kanals für den Drei-Wege-Katalysator

Parameter	Wert	Einheit
Länge	17,5	mm
Durchmesser	1,1	mm
GHSV	60000	1/h
Volumenstrom	5	l/min
Strömungsgeschwindigkeit	0,3	m/s
Eingangstemperatur	90	°C
Washcoatdicke	100	µm
Porosität	0,76	-
Tortuosität	3	-
Porendurchmesser $\emptyset$	10	nm

## Alterungseffekte

Die Tabelle 5.6 zeigt eine Übersicht über die durchgeführten CO-Light-Off Messungen sowie die experimentell bestimmten Dispersionen für die verschieden gealterten Drei-Wege-Katalysatoren. Die Ergebnisse werden im Folgenden mit den Simulationen verglichen und diskutiert.

Tabelle 5.6: Messergebnisse der unterschiedlich gealterten Drei-Wege-Katalysatoren

Fall	Alterung	Axiale Position	Radial Position	CO-Light-Off Messung	Dispersion [%]
1	Konditioniert	Bereich 1	1	X	12,94
			2	X	-
			3	X	-
		Bereich 2	1	X	16,15
			2	X	-
			3	X	-
		Bereich 3	1	X	15,42
			2	X	-
			3	X	-
		Bereich 4	1	X	15,95
			2	X	-
			3	X	-
2	Enthalpie	Bereich 1	1	X	8,33
			2	-	-
			3	-	-
		Bereich 2	1	X	6,46
			2	-	-
			3	-	-
		Bereich 3	1	X	7,33
			2	-	-
			3	-	-
		Bereich 4	1	X	6,29
			2	-	-
			3	-	-
3	Homogen	Bereich 1	1	X	4,77
			2	-	-
			3	-	-
		Bereich 2	1	X	8,46
			2	-	-
			3	-	-
		Bereich 3	1	X	8,65
			2	-	-
			3	-	-
		Bereich 4	1	X	7,55
			2	-	-
			3	-	-
4	Dynamisch	Bereich 1	1	X	5,10
			2	-	-
			3	-	-
		Bereich 2	1	X	5,53
			2	-	-
			3	-	-
		Bereich 3	1	X	5,89
			2	-	-
			3	-	-
		Bereich 4	1	X	5,41
			2	-	-
			3	-	-

## Alterungseffekte

Für den konditionierten Katalysator wurden umfassende Untersuchungen des Umsatzverhaltens sowohl in axialer als auch in radialer Position durchgeführt. Für die folgenden Analysen ist eine Mittelwertkurve aus der Kurvenschar der experimentell bestimmten Light-Off Kurven erstellt worden, so dass für die gealterten Proben ein einheitliches Bezugssystem besteht. Die Light-Off Kurven ergaben eine Durchschnittstemperatur des Light-Off von 176°C, wobei der Vollumsatz, gemittelt über alle Proben, bei einer Temperatur von 186°C erreicht war. Die berechnete statistische Standardabweichung  $\sigma$  betrug dabei 4 K. Außerdem können durch die Verwendung der Mittelwertkurve Unterschiede bei den Umsatzmessungen sowie Auswirkungen variierender Dispersion ausgeglichen werden. Der Vergleich zwischen den Aktivitäten von gealterten und konditionierten Proben würde sonst entsprechend dieser Unterschiede verzerrt.

Zur Modellierung der alterungsinduzierten Erhöhung der Zündtemperatur werden im Folgenden die  $F_{\text{cat/geo}}$ -Werte für Palladium und Rhodium unterschieden. Um dieses Vorgehen besser einordnen zu können, soll zunächst anhand der Simulation aufgezeigt werden, welche CO-Light-Off Profile sich in einem theoretischen System mit nur einer Edelmetallkomponente aber gleicher Dispersion wie bei den Experimenten ergeben würden.

In Abbildung 5.8 werden die simulierten CO-Light-Off Kurven für Katalysatorsysteme mit nur einer Edelmetallkomponente mit den experimentellen und simulierten Daten der konditionierten sowie dynamischen Pd/Rh-Probe verglichen. Es ist klar zu erkennen, dass die Light-Off Profile der monometallischen Simulationen den Temperaturbereich eingrenzen, indem die gemessenen Kurven der bimetallischen Proben liegen. Im hier simulierten System liegt die Zündtemperatur des Katalysators mit nur Rhodium als Aktivkomponente 70 K tiefer als im Fall von Palladium. Die Umsatzprofile der gemischtmetallischen Proben liegen in Abhängigkeit verschiedener Faktoren, wie z.B. dem genauen Edelmetallverhältnis oder der Alterung, zwischen diesen Extrema. Vergleichbare Ergebnisse wurden von Vedyagin et al. bei den Untersuchungen des CO-Light-Off bei monometallischen Katalysatoren (Pd oder Rh) und bimetallischen Katalysatoren (Pd/Rh) erzielt [124]. In diesen Untersuchungen lag die Zündtemperatur für die Proben mit reinem Rhodium als aktiver Komponente bei 200°C wohingegen der Light-Off bei Proben mit nur Palladium erst bei 350°C stattfand. Die Katalysatoren mit beiden Edelmetallen zeigten einen CO-Light-Off zwischen 200 und 250°C. Prinzipiell bestätigen diese Ergebnisse das in der Simulation festgestellte Verhalten. Die Unterschiede zu den Light-Off Temperaturen der Experimente von

## Alterungseffekte

Vedyagin können durch die abweichende Raumgeschwindigkeit und Spezies-Konzentration erklärt werden. Die weiterführenden Untersuchungen zu den Auswirkungen der thermischen Alterung auf die Aktivität der Katalysatoren mit nur einer Edelmetallkomponente zeigten ein Absinken der CO-Light-Off Temperatur bei Pd-Katalysatoren um 25°C wohingegen bei Rh-Katalysatoren die Light-Off Temperatur sogar um 50°C abnahm [124]. Die Verwendung von Edelmetallgemischen (Pd/Rh) als katalytisch aktiver Komponente erhöht die thermische Stabilität der Edelmetalle, wobei dann die Aktivität unterhalb eines Katalysators mit nur Rhodium als aktiver Komponente liegt.

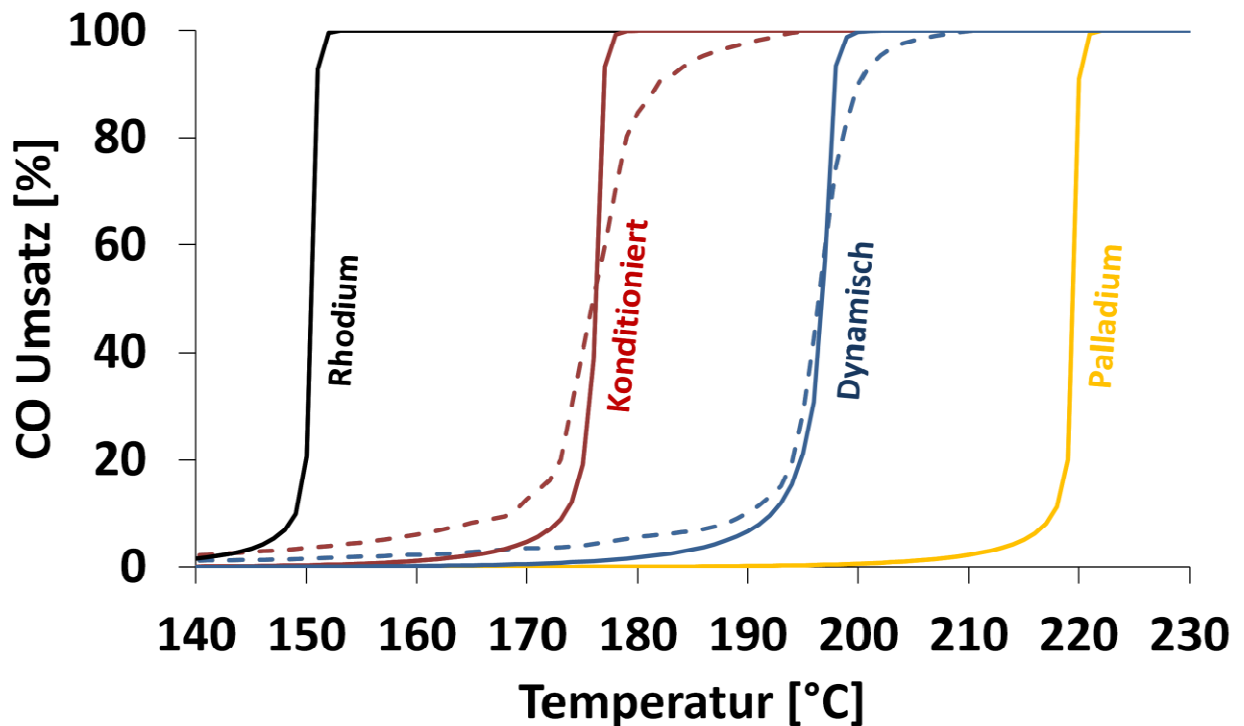


Abbildung 5.8: Vergleich der CO-Light-Off Profile von simulierten Katalysatoren mit jeweils einer Edelmetallkomponente mit den experimentellen und simulierten Ergebnissen der Pd/Rh-Katalysatoren [Linien: Simulation; gestrichelte Linien: Experiment]

## Alterungseffekte

Die Tabelle 5.7 zeigt die experimentell ermittelten und für die Simulation verwendeten  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Werte sowie die zugehörigen Light-Off Temperaturen.

Tabelle 5.7:  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  und Light-Off Temperatur für bi- und monometallische Katalysatoren

Beschreibung			$F_{\text{cat}/\text{geo}}$	Light-Off Temperatur
Konditioniert	Experiment		147	176°C
		total	147	
	Simulation	Pd	136	176°C
		Rh	11	
Dynamische Alterung	Experiment		47	197°C
		total	47	
	Simulation	Pd	45	197°C
		Rh	2	
Rhodium	Experiment		-	
		total	147	
	Simulation	Pd	0	150°C
		Rh	147	
Palladium	Experiment		-	
		total	147	
	Simulation	Pd	147	220°C
		Rh	0	

In Übereinstimmung mit der Literatur [87, 100, 110] kann der Verlauf der Light-Off Profile bei Pd/Rh-Katalysatoren dadurch erklärt werden, dass es bei der Oxidation von CO zu Synergieeffekten zwischen den Edelmetallen kommt. Unter Synergie wird dabei die Wechselwirkung zwischen den Rhodium- und Palladiumadsorbaten bei der Reaktion verstanden. Es wurde festgestellt, dass CO bevorzugt auf Palladium adsorbiert, wohingegen die Adsorption von Sauerstoff verstärkt auf Rhodium stattfindet. Das synergetische Verhalten wird durch den Wechsel (spillover) des dissoziativ adsorbierten Sauerstoffs (O-Rh) von Rhodium auf die mit CO bedeckte Palladiumoberfläche (CO-Pd) während der Reaktion erklärt. In diesem Zusammenhang wird vermutet, dass bei bimetallic Nanopartikeln ( $\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x$ ) zwischen 10-20 nm, die Edelmetalle in einer

## Alterungseffekte

Core-Shell Struktur vorliegen. Dabei bildet Palladium das Zentrum der Partikel während Rhodium diesen Kern umhüllt. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen (siehe Kapitel 5.4) konnten diese Struktur bei den hier verwendeten TWCs nicht nachweisen. Das beobachtete, synergetische Verhalten von Pd/Rh-Katalysatoren wird von verschiedenen Faktoren wie der Edelmetallzusammensetzung, der Struktur der Katalysatoroberfläche sowie dem Verhältnis zwischen  $O_2:CO$  bestimmt [87, 100, 110].

Aus den dargestellten Zusammenhängen kann geschlossen werden, dass bei der Simulation der bimetallicen TWCs der  $F_{cat/geo}$ -Wert für Rhodium einen größeren Einfluss auf die Aktivität haben wird als  $F_{cat/geo}(Pd)$ .

Die Abbildung 5.9 stellt den ersten Bereich der unterschiedlich gealterten Katalysatoren dar. Dabei repräsentieren die Symbole die experimentellen Ergebnisse der CO-Light-Off Messungen und die Linien die zugehörigen numerischen Simulationen.

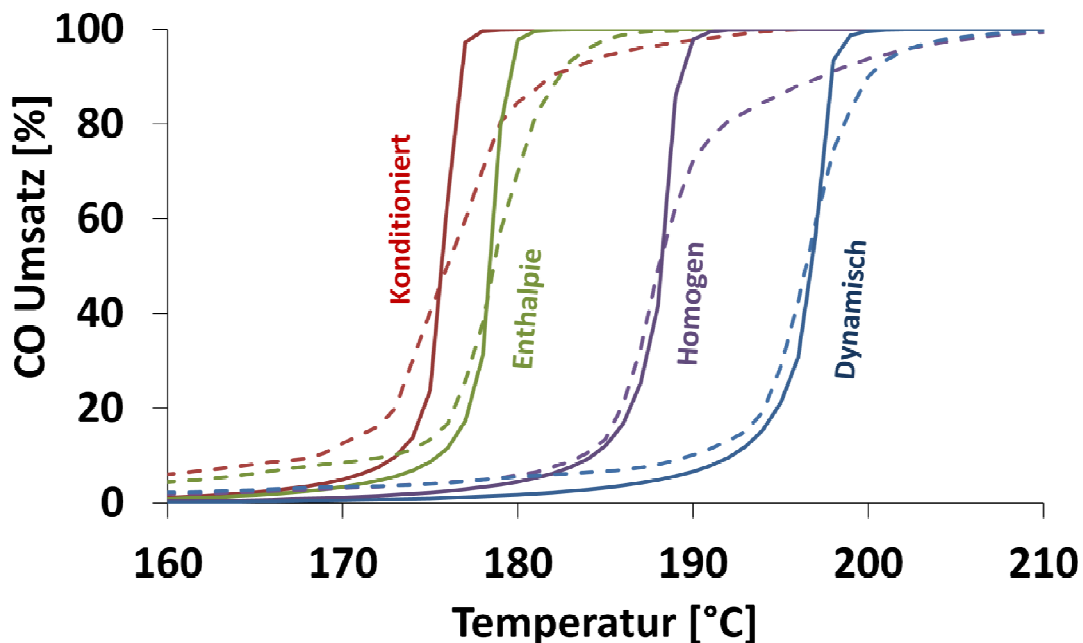


Abbildung 5.9: CO-Light-Off Profile der unterschiedlich gealterten Katalysatoren in Bereich 1  
[Linien: Simulation; Symbole: Experiment]

## Alterungseffekte

Die Experimente zeigen, dass die Aktivität des konditionierten Katalysators nahezu mit der des durch Enthalpie Gealterten übereinstimmt. Die Light-Off Temperatur der Probe Enthalpie liegt mit 178°C innerhalb der statistischen Abweichung der Konditionierten, deren Light-Off 176°C beträgt. Dies führt zu der Vermutung, dass die Alterung durch Enthalpieeintrag am Gaseinlass zu einem vernachlässigbaren Verlust an katalytisch aktiver Oberfläche führt. Die Ergebnisse der Chemisorption zeigen jedoch, dass die Alterung bereits deutlich fortgeschritten ist (siehe Kapitel 5.3), da der Dispersionswert von 12,94% auf 8,33% gefallen ist.

Das Absinken der gemessenen Dispersion bei gleichzeitig stabilem CO Umsatz für die Enthalpie Probe kann durch folgende mögliche Umstände erklärt werden. Die Komponente Rhodium weist gegenüber Palladium eine höhere thermische Stabilität auf. Das hat zur Folge, dass bei der Alterung der Proben die Sinterung von Palladium stärker ausgeprägt ist als die von Rhodium. Der Rückgang der gemessenen Dispersion beruht damit maßgeblich auf der Sinterung von Palladium, wohingegen die Aktivität des Katalysators bei der Oxidation von CO, wie oben beschrieben, viel stärker von Rhodium beeinflusst wird. Infolgedessen bleibt die gemessene Aktivität nahe am Niveau des konditionierten Katalysators, da die Rhodiumpartikel weitestgehend stabil bleiben.

Weiter kann für den Bereich 1 festgestellt werden, dass die gemessenen Light-Off Temperaturen der homogen gealterten Probe mit 185°C und der dynamisch gealterte Probe mit 199°C deutlich unterhalb der Probe Konditioniert bzw. Enthalpie liegen. Auffällig ist hier, dass die Dispersionen der Proben Homogen und Dynamisch mit jeweils ca. 5% übereinstimmen, wohingegen die zugehörigen CO-Light-Off Profile in Folge der Alterung eine große Diskrepanz aufweisen.

Prinzipiell zeigen die Chemisorptionsmessungen das die katalytisch aktiven Oberflächen aller gealterten Katalysatorproben in einem schmalen Bereich zwischen 5 und 9% liegen, wobei sich jedoch zum Teil erhebliche Unterschieden in den CO-Light-Off Profilen zeigen. Die Spannweite kann durch die verschiedenen Alterungsprozeduren erklärt werden, wobei die Sinterung der Edelmetalle die zentrale Rolle bei der Deaktivierung darstellt. In einem Temperaturbereich zwischen 850-1000°C kommt es zusätzlich, in Abhängigkeit von der Atmosphäre, zu einem signifikanten Verlust an spezifischer Oberfläche, einer Verkleinerung des Porenvolumens, zum Übergang der Edelmetalle in die unteren Schichten (Bulk) des Katalysators sowie zur Änderung des chemischen Zustandes der Edelmetalle [74]. Aus den unterschiedlichen Ausprägungen der verschiedenen Alterungsvorgänge bei den Alterungsprozeduren resultieren schließlich die Variationen der gemessenen Dispersionen.

## Alterungseffekte

An dieser Stelle soll nochmals festgehalten werden, dass allein die Anpassung der katalytisch aktiven Oberfläche im Modell an die experimentell ermittelte Dispersion ausreicht, um die unterschiedliche Aktivität von Katalysatoren, die verschiedenen Alterungsmethoden unterworfen worden sind, gegenüber der CO Oxidation korrekt zu beschreiben und eine Anpassung der Reaktionsparameter nicht notwendig ist.

Katalysatoren mit Rhodium als aktiver Komponente zeigen gegenüber Katalysatoren mit Palladium eine größere Aktivität bei der Oxidation von CO [87, 100, 110]. Deshalb wird in der Simulation die Veränderung der Aktivität, aufgrund der Alterung sowie der axialen Position, über Rhodium beschrieben. Die entsprechenden Variationen der gemessenen Dispersionen werden hingegen über Palladium berücksichtigt. Die Unterscheidung der Edelmetalle ermöglicht die Modellierung der gemessenen Profile und hilft dabei, die alterungsbedingten Auswirkungen auf den Umsatz und die Dispersion besser zu verstehen.

Die Simulationen erfolgten mit den in Tabelle 5.2 gezeigten  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Werten für Palladium und Rhodium. Die Abbildung 5.9 zeigt, dass die simulierten CO-Light-Off Profile (Linien) mit den experimentell beobachteten Profilen (Symbole) für alle Proben übereinstimmen. Dabei bestätigt die gemessene Dispersion den präsentierten Ansatz.

Bei einem frischen Katalysator kann man annehmen, dass die Aktivität über den gesamten Monolithen im Rahmen der Messgenauigkeit konstant ist. Dies konnte anhand der Messergebnisse für den hier verwendeten konditionierten Katalysator nachgewiesen werden. Die Edelmetalle liegen hoch dispergiert vor, so dass auch die berechneten  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Werte für jeden Bereich des Monolithen gleich groß sind. In der Simulation konnte die gemessene Aktivität für alle Bereiche des Katalysators mit einem konstanten  $F_{\text{cat}/\text{geo}}(\text{Rh})$ -Wert von 11 modelliert werden. Dahingegen weißt die gemessene Dispersion im ersten Bereich einen kleineren Wert auf als in den Bereichen 2-4. Ein Messfehler bei der Chemisorption konnte durch Reproduktionsmessungen ausgeschlossen werden. Die Abweichung muss deshalb auf die Messungen am Motorenprüfstand zurückgeführt werden, die im Rahmen des vorigen Projektes von Mladenov et al. durchgeführt worden sind [81]. Es wird vermutet, dass es durch die Art der Versuche bereits zu unerwünschter Alterung gekommen ist. Die Höhe der Temperatur und die Dauer der Exposition bei den Experimenten bewirkten, dass die Alterung noch nicht weit fortgeschritten ist und somit die Aktivität erhalten blieb. Weiterhin ist die Alterung auf den Bereich 1 des Katalysators beschränkt. Die gemessenen Dispersionen in den Bereichen 2-4 sind gleich groß, wodurch die These bestätigt



## Alterungseffekte

wird, dass es ausschließlich in Bereich 1 zur Alterung gekommen ist. Für Bereich 1 wurde aus dem experimentell bestimmten CO-Light-Off Profil sowie der zugehörigen Dispersion der Wert  $F_{\text{cat}/\text{geo}}(Pd)=112$  nach (Gl. 5.4) berechnet.

Die Aktivität der Probe Enthalpie entspricht nahezu dem Niveau der Probe Konditioniert bei gleichzeitigem Rückgang der Dispersion um ca. 50%. Das CO-Light-Off Profil konnte dadurch simuliert werden, dass  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  für Rhodium in derselben Größenordnung wie bei der konditionierten Probe liegt. Der Rückgang der Dispersion als Folge der Alterung konnte über eine Verringerung des Wertes für Palladium um 50% modelliert werden.

Für die Proben Homogen und Dynamisch ist ein signifikantes Absinken der Light-Off Temperatur im Vergleich zur Konditionierten festzustellen. Bei der Probe Dynamisch ist es im Hinblick auf die Alterungsmethode zu einer starken Deaktivierung des Katalysators durch alle Auswirkungen der Alterung (siehe Kapitel 2.7) gekommen. Die Modellierung des CO-Light-Off Profils erfolgte mit einem um 80% verringerten  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  für Rhodium während  $F_{\text{cat}/\text{geo}}(Pd)$  um 60% im Vergleich zur Probe Konditioniert gesenkt wurde. Die gemessene Dispersion konnte das Vorgehen bestätigen. Im Fall der Probe Homogen liegt das CO-Light-Off Profil infolge der unterschiedlichen Alterungstemperatur und –Atmosphäre höher als im Vergleich zur Dynamischen. Dabei wurde jedoch für beide Proben eine vergleichbare Dispersion gemessen. Bei der homogenen Alterung ist zum einen die Sinterung der Rhodiumpartikel durch die niedrigere Temperatur weniger stark ausgeprägt und zum anderen kann man annehmen, dass bei der verwendeten Alterungsatmosphäre eine Diffusion der Rhodiumpartikel in das Trägermaterial nicht stattfand. Außerdem kann vermutet werden, dass die Katalysatoralterung in  $N_2$  einen anderen Mechanismus der Partikelsinterung hervorruft als Alterungsbehandlungen mit reaktiven Gasen und dieser Sinterungsmechanismus zu einer unterschiedlichen Partikelgrößenverteilung führt, die für die CO-Oxidation vorteilhafter ist [35, 75, 99]. In der Simulation ist der  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Wert für Rhodium deshalb doppelt so hoch wie im Fall der Dynamischen. Weiter zeigt die Probe Homogen, analog zur Probe Konditioniert, im Bereich 1 eine niedrigere Dispersion als in den Bereichen 2-4. Es wird ebenfalls eine höhere Temperatur am Gaseintritt bei den vorigen Untersuchungen bzw. der Alterung vermutet, so dass dort die Dispersion entsprechend stark gesunken ist. In der Simulation wird deshalb  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  für Palladium um 70% im Vergleich zum Wert der Konditionierten verringert. Es ist für diese Art der Alterung eigentlich eine homogene Verteilung der Dispersion über alle Bereiche des Monolithen zu erwarten.

## Alterungseffekte

Die Abbildung 5.10 zeigt den zweiten Bereich der unterschiedlich gealterten Katalysatoren. Die experimentell ermittelten CO-Light-Off-Profile weisen eine gute qualitative Übereinstimmung mit den simulierten Profilen auf. Die Aktivität der Probe Konditioniert kann im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant betrachtet werden, wobei die Dispersion hingegen zunimmt. In der Simulation bleibt deshalb, wie oben beschrieben, der  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Wert für Rhodium fest und der zugehörige Palladium-Wert verändert sich entsprechend der Ergebnisse der Chemisorption.

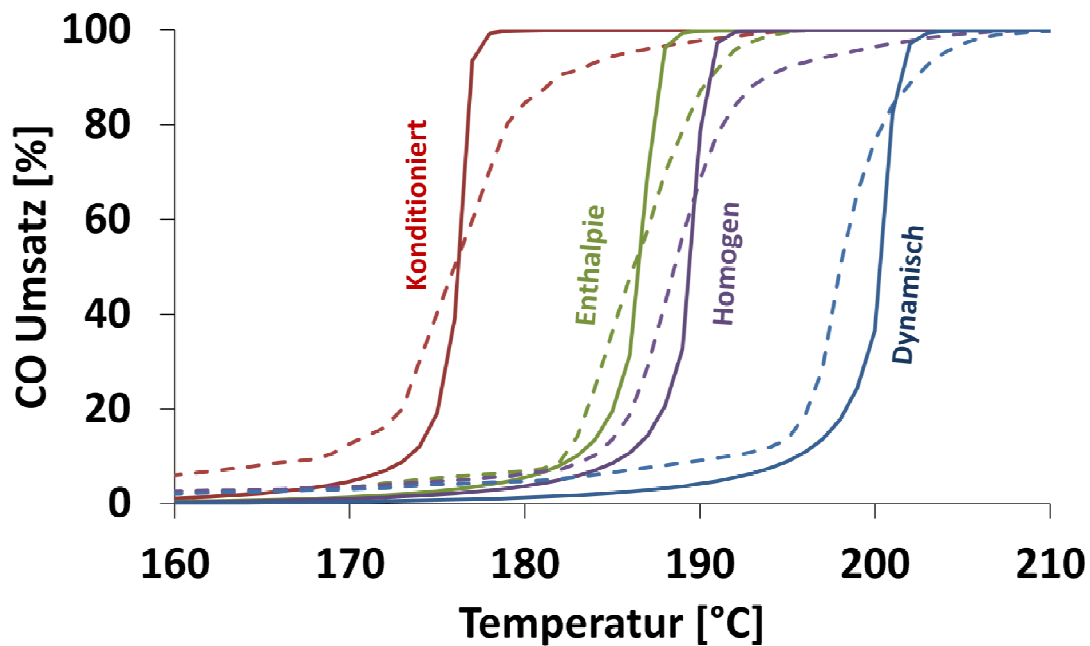


Abbildung 5.10: CO-Light-Off Profile der unterschiedlich gealterten Katalysatoren in Bereich 2  
[Linien: Simulation; Symbole: Experiment]

Es wurde festgestellt, dass das CO- Light-Off Profil der Probe Enthalpie in den Bereich der Probe Homogen absinkt. In Hinsicht auf das angewendete Alterungsverfahren (Alterung durch eine reaktive Strömung) entspricht dieser Temperaturverlauf den Erwartungen. Während der Alterung steigt die Temperatur entlang des Monolithen infolge der chemischen Reaktionen, d. h. die Alterungstemperatur am Monolitheingang ist am niedrigsten. Für beide Fälle beträgt die Light-Off-Temperatur ca. 185°C. Die gemessene Dispersion beträgt für die Probe Enthalpie noch 45% des Ausgangswertes der konditionierten Probe und im Fall der Probe Homogen 55%. Auffällig ist hier der Anstieg der Dispersion der Probe Homogen im Vergleich zu Bereich 1. Das CO-Light-

## Alterungseffekte

Off-Profil kann, wie bei der Probe Konditioniert, mit einem nahezu konstanten  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  für Rhodium modelliert werden, wobei der  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Wert für Palladium entsprechend ansteigt. Die gemessene Dispersion bestätigt den vorgeschlagenen Ansatz.

Bei der Probe Dynamisch ergab die Chemisorption eine konstante Dispersion im Vergleich zu Bereich 1 wobei es hier zu einem weiteren Absinken des Light-Off-Profiles gekommen ist. Analog zur Probe Enthalpie ist die Temperatur während der Alterung infolge der chemischen Reaktionen weiter gestiegen, so dass ein weiterer Rückgang der Aktivität zu verzeichnen ist. Da die Dispersion näherungsweise exponentiell mit der Alterungsdauer abnimmt, kommt es bei der Probe Dynamisch nur noch zu geringfügigen Veränderungen der  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Werte. Die Sinterung der Partikel läuft also vor allem am Anfang der Alterung ab und erreicht nach einer langen Alterungsdauer einen nahezu konstanten Wert, der sowohl von der Alterungstemperatur als auch von der Alterungsatmosphäre abhängig ist [17].

Die experimentell ermittelten und die simulierten CO-Light-Off Profile stimmen sowohl im Bereich 3 (siehe Abbildung 5.11) als auch im Bereich 4 (siehe Abbildung 5.12) überein.

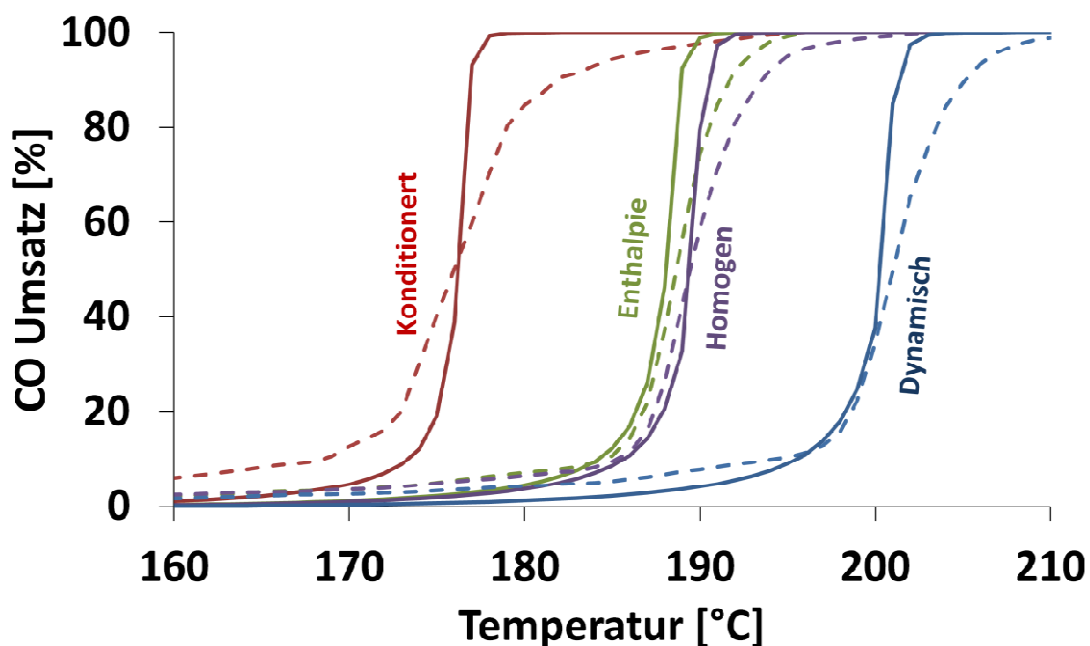


Abbildung 5.11: CO-Light-Off Profile der unterschiedlich gealterten Katalysatoren in Bereich 3  
[Linien: Simulation; Symbole: Experiment]

## Alterungseffekte

Der Vergleich mit Bereich 2 offenbart keine bedeutsamen Veränderungen der CO-Light-Off-Profile bei den unterschiedlich gealterten Proben. Auch die Chemisorptionsmessungen zeigen keine gewichtigen Unterschiede zwischen den Bereichen 3 und 4 mit Bereich 2. Die Alterungsvorgänge sind abgeschlossen und die Katalysatoren sind in Abhängigkeit von den angewendeten Alterungsprozeduren in einem nahezu stabilen Zustand. Die Aufteilung der  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Werte erfolgt analog zu Bereich 2 und kann durch die Chemisorption bestätigt werden.

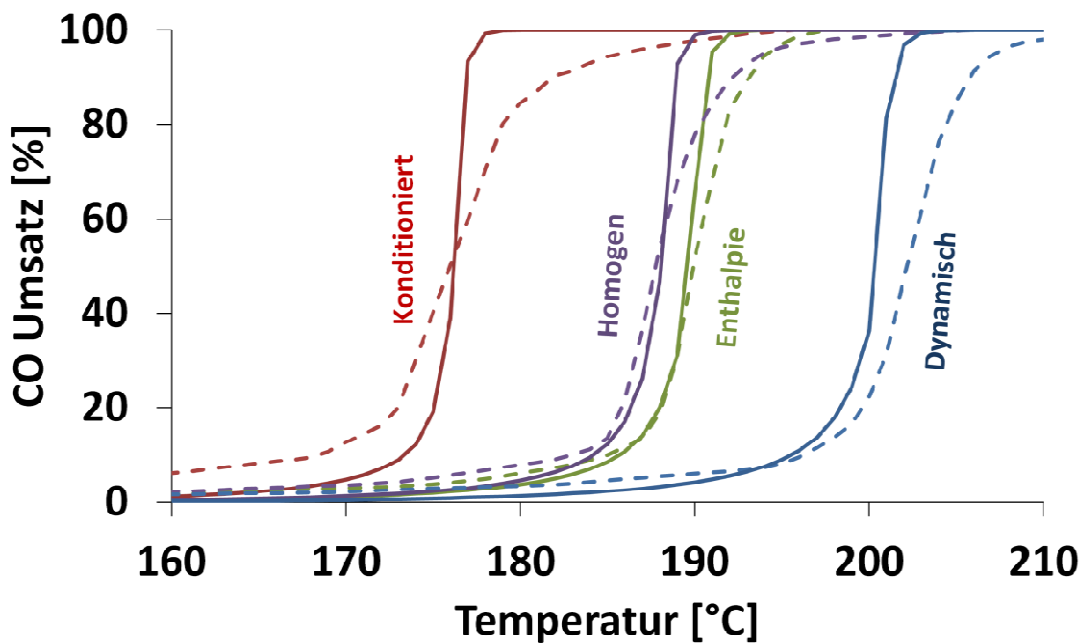


Abbildung 5.12: CO-Light-Off Profile der unterschiedlich gealterten Katalysatoren in Bereich 4  
[Linien: Simulation; Symbole: Experiment]

Mit DETCHEM<sup>CHANNEL</sup> lassen sich neben den bisher gezeigten CO-Light-Off-Kurven auch die Vorgänge in einem Kanal sowie auf dessen Oberfläche darstellen. Entsprechend der experimentellen Untersuchungen wird der Einfluss der Alterung mit Hilfe ortsaufgelöster Konzentrations- und Temperaturprofile sowie der zugehörigen Oberflächenbedeckungen entlang der vier Bereiche sichtbar gemacht. Die folgenden Abbildungen zeigen den Verlauf der Konzentrationen in einem repräsentativen Kanal sowie auf der Oberfläche für die Katalysatoren Konditioniert (Abbildung 5.13), Enthalpie (Abbildung 5.14), Homogen (Abbildung 5.15) und Dynamisch (Abbildung 5.16). Es wurde exemplarisch eine Eingangstemperatur von  $T=210^{\circ}\text{C}$  gewählt, so dass sichergestellt ist, dass die CO Oxidationsreaktion bei allen Katalysatoren bereits gezündet hat.

## Alterungseffekte

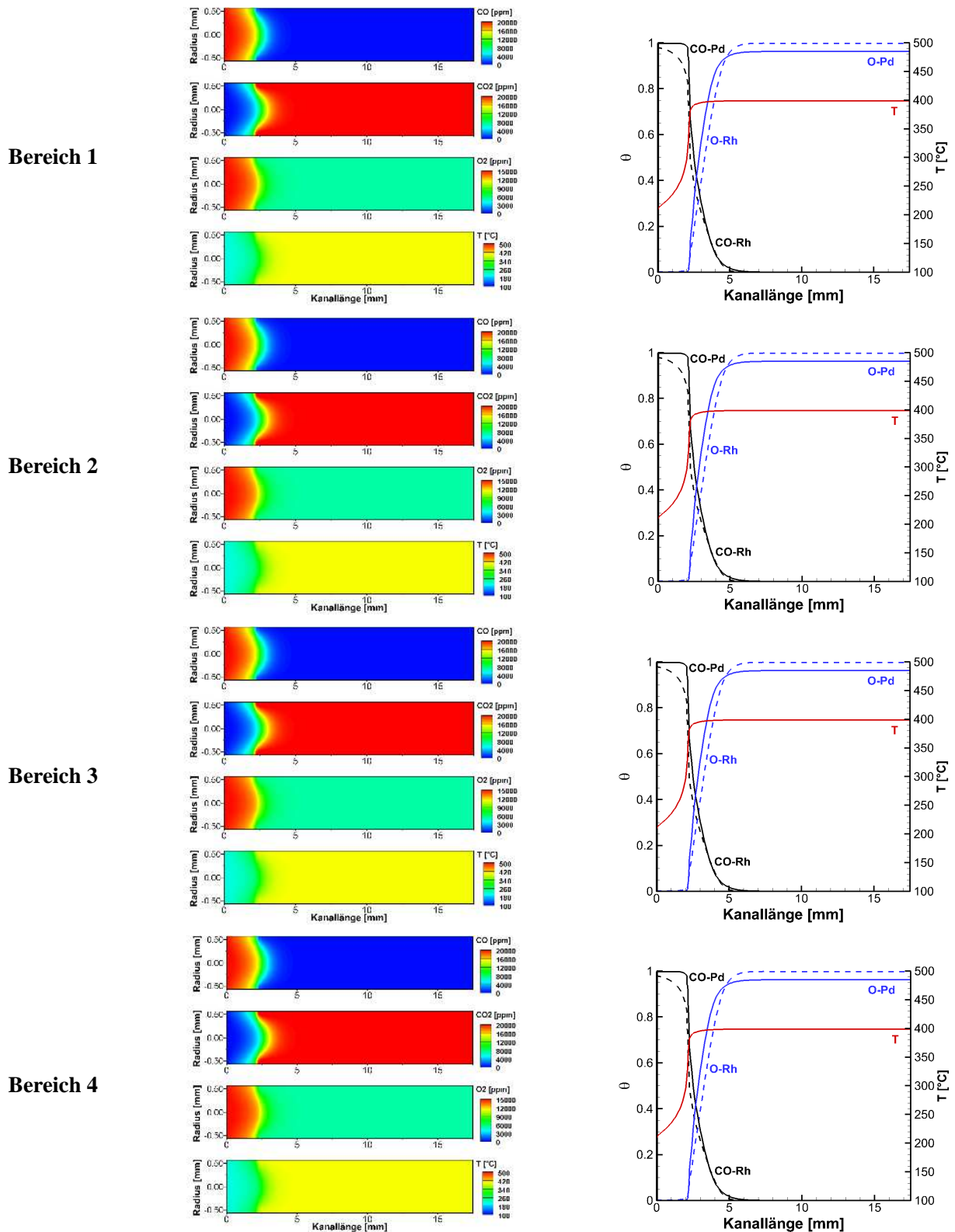


Abbildung 5.13: Konzentrations- und Temperaturprofile im Kanal sowie der Verlauf der Oberflächenbedeckungen  $\theta$  über die vier Bereiche des Katalysators konditioniert ( $T_{\text{ein}} = 210^\circ\text{C}$ )

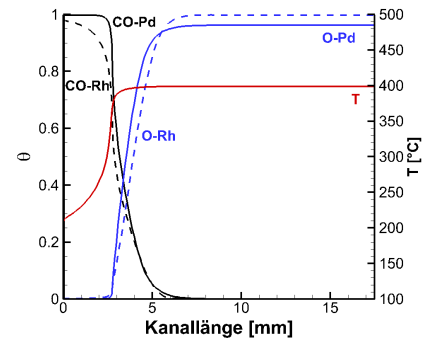
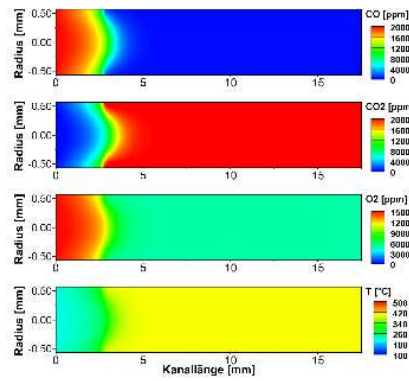
## Alterungseffekte

Die Konzentrationsprofile im Kanal zeigen, dass die benötigte Länge zum Erreichen des Vollumsatzes von 2,5 mm beim Katalysator Konditioniert, über 5-6 mm bei den Katalysatoren Enthalpie und Homogen auf über 11 mm für Katalysator Dynamisch ansteigt. Die eigentliche Reaktionszone, in der die Konzentrationsgradienten in axialer Richtung und der starke Temperaturanstieg zu sehen sind, steigt von 0,5 mm über 1,5 mm bis auf 3 mm in Folge der unterschiedlichen Alterungseffekte. Die Massentransportlimitierung, erkennbar am Konzentrationsgefälle in radialer Richtung, spielt für die kleinen Kanäle nur eine untergeordnete Rolle. Diese ist bei der konditionierten Probe stärker ausgeprägt als bei den gealterten, da auf kleinerem Raum mehr zugängliche, reaktive Zentren zur Verfügung stehen und deshalb der Edukt- sowie Produktstrom größer ist.

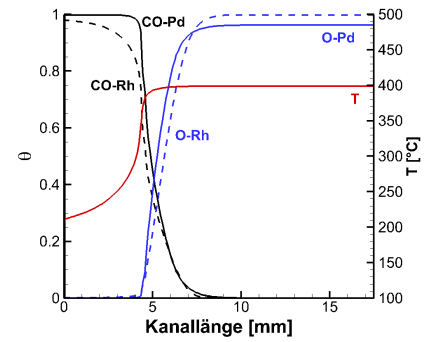
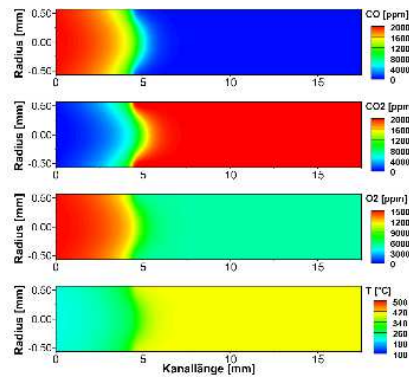
Die Oberflächenbedeckungen  $\theta$  zeigen für die edelmetallgebundenen Oberflächenspezies von Kohlenmonoxid und Sauerstoff, dass die Reaktionen erwartungsgemäß sowohl über Rhodium als auch über Palladium ablaufen. Vor der Zündung der CO Oxidationsreaktion ist die Palladium- sowie die Rhodiumoberfläche bei allen Proben nahezu vollständig von CO-Pd und CO-Rh bedeckt. In Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen setzt die CO-Oxidation am Katalysatoreingang ein, wobei sich die Reaktionsfront bedingt durch die Alterung in Richtung des Katalysatorausgangs verschiebt. Nach der Zündung der Reaktion fallen die Oberflächenkonzentrationen von CO-Pd und CO-Rh nahezu auf Null ab, wohingegen die zugehörigen Sauerstoffkonzentrationen O-Pd und O-Rh in gleichem Maße zunehmen. Je höher die Temperatur steigt, desto größer wird der Anteil der Edelmetalloberflächenplätze, die mit Sauerstoff statt mit CO bedeckt sind. Es ist erwähnenswert, dass für alle Alterungsarten und über alle Bereiche der Katalysatoren Sauerstoff stärker auf Rhodium adsorbiert wohingegen CO eine stärkere Bindung mit Palladium eingeht.

## Alterungseffekte

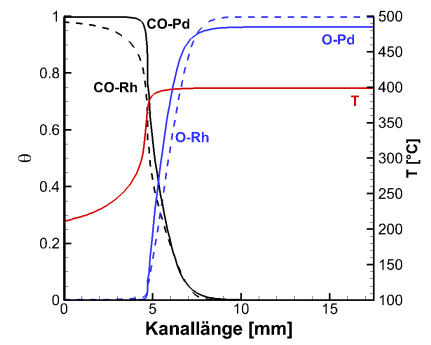
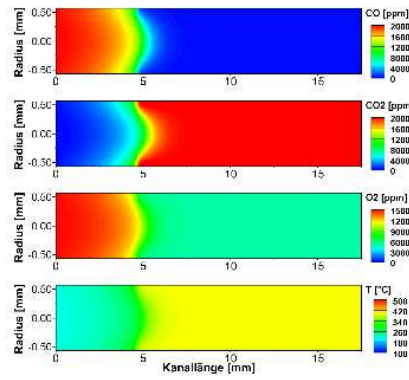
**Bereich 1**



**Bereich 2**



**Bereich 3**



**Bereich 4**

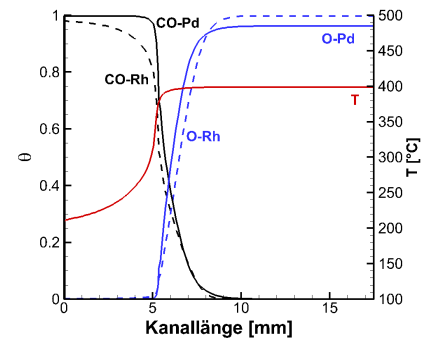
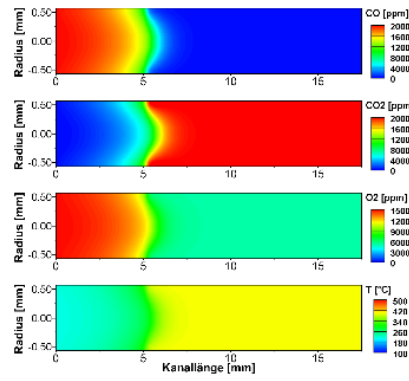
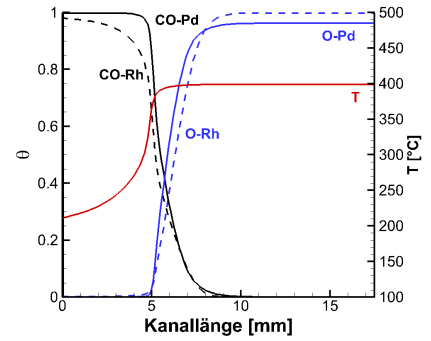
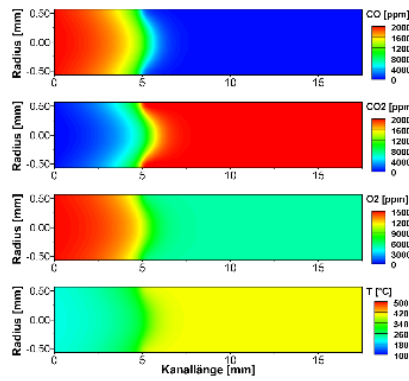


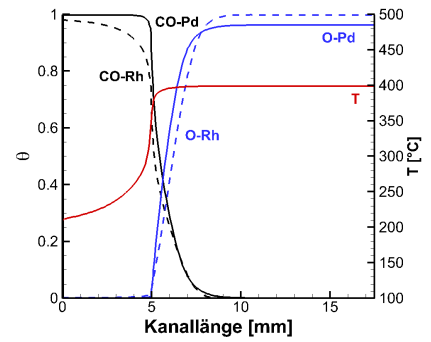
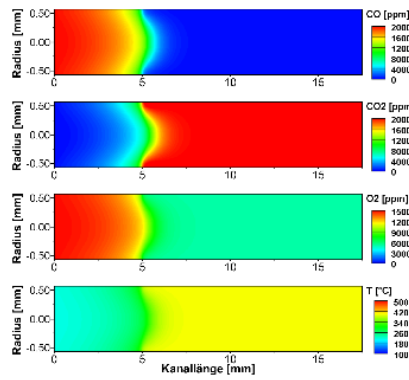
Abbildung 5.14: Konzentrations- und Temperaturprofile im Kanal sowie der Verlauf der Oberflächenbedeckungen  $\theta$  über die vier Bereiche des Katalysators Enthalpie ( $T_{\text{ein}} = 210^\circ\text{C}$ )

## Alterungseffekte

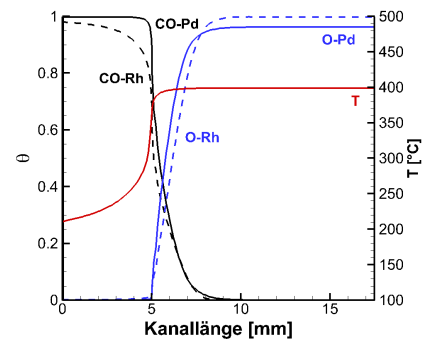
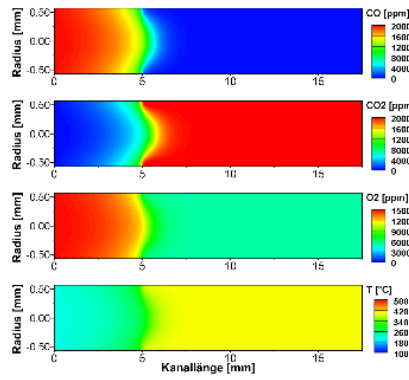
**Bereich 1**



**Bereich 2**



**Bereich 3**



**Bereich 4**

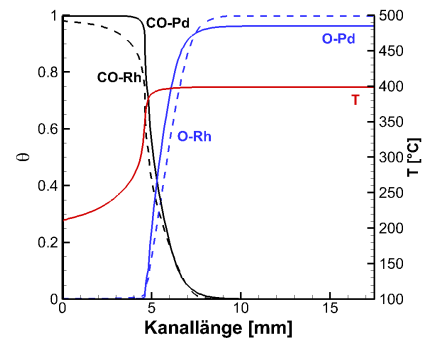
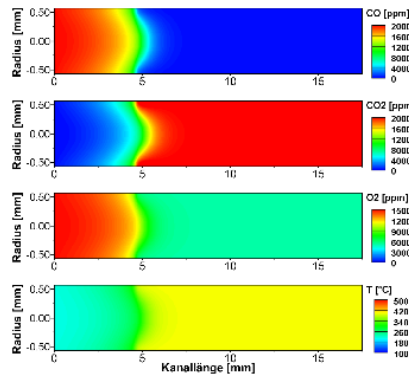
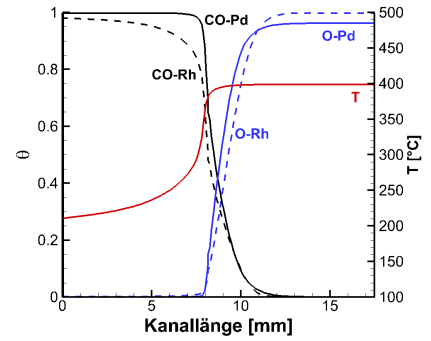
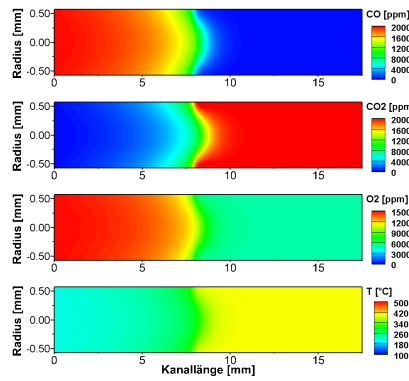


Abbildung 5.15: Konzentrations- und Temperaturprofile im Kanal sowie der Verlauf der Oberflächenbedeckungen  $\theta$  über die vier Bereiche des Katalysators Homogen ( $T_{\text{ein}} = 210^\circ\text{C}$ )

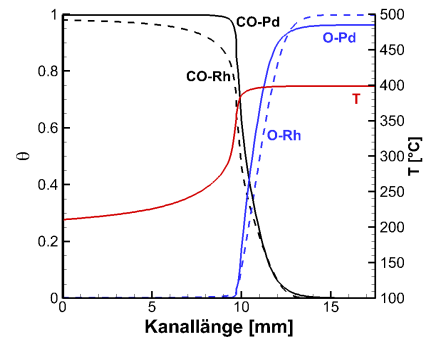
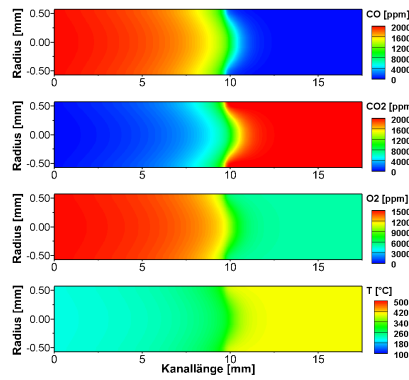


## Alterungseffekte

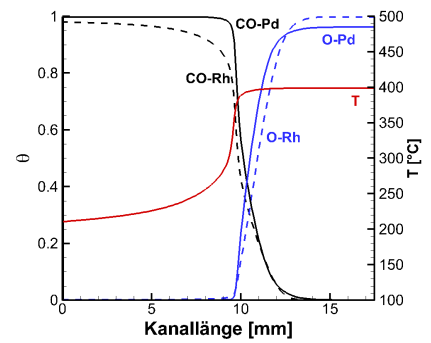
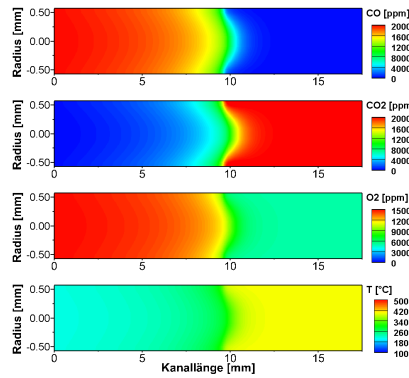
**Bereich 1**



**Bereich 2**



**Bereich 3**



**Bereich 4**

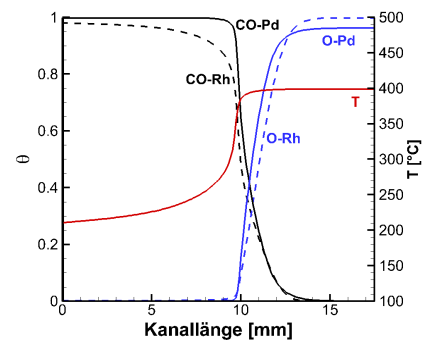
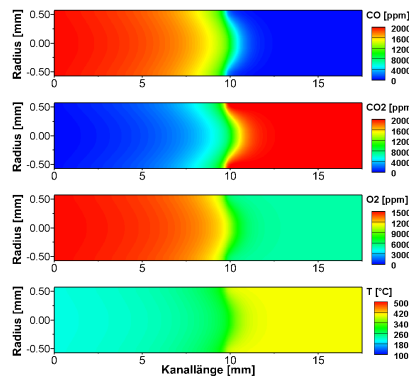


Abbildung 5.16: Konzentrations- und Temperaturprofile im Kanal sowie der Verlauf der Oberflächenbedeckungen  $\theta$  über die vier Bereiche des Katalysators Dynamisch ( $T_{\text{ein}} = 210^\circ\text{C}$ )

## Alterungseffekte

In Anlehnung an die orts aufgelöste Entwicklung über die vier Bereiche werden im Folgenden die Einflüsse variierender Eingangstemperaturen anhand von Bereich 1 betrachtet. Die Abbildung 5.17 zeigt die Konzentrations- sowie Temperaturprofile im Kanal der unterschiedlich gealterten Katalysatoren und die Abbildung 5.18 den korrespondierenden Verlauf der Oberflächenbedeckungen.

Vor der Zündung der CO Oxidation sind beide Edelmetalloberflächen beinahe ausschließlich mit CO bedeckt. Nach der Zündung fallen die Oberflächenkonzentrationen auf den Edelmetallen bei simultanem Anstieg der Sauerstoffkonzentration O-Pd und O-Rh. Die Reaktionsfront wandert mit steigender Temperatur vom Ausgang des Katalysators hin zum Katalysatoreingang. Mit der Art der Alterung verschiebt sich der CO-Light-Off zu immer höheren Temperaturen. Bei einer Eingangstemperatur von 170°C finden über alle Alterungsstufen nur sehr wenige Reaktionen statt. Die Oberflächen sind nahezu vollständig mit CO bedeckt. Lediglich im Fall der frischen Katalysatorprobe (Konditioniert) ist ein geringer Temperaturanstieg ( $< 10$  K) durch chemische Reaktionen feststellbar. Die Erhöhung der Eingangstemperatur auf 180°C hat zur Folge, dass beim konditionierten und dem durch Enthalpie gealterten Katalysator die CO Oxidation zündet, wohingegen bei dem homogen und dem dynamisch gealterten Katalysator nur eine geringe Aktivität zu beobachten ist. Erreicht die Eingangstemperatur 200°C kann die CO Oxidation bei allen Katalysatoren zünden. Die Reaktionsfront wandert in Abhängigkeit der Alterung zum Katalysatorausgang. Aus demselben Grund steigt die Breite der Reaktionszone von 1 auf 5 mm an.

Bei einer Eintrittstemperatur von 230°C findet die Zündung der Oxidationsreaktion praktisch unmittelbar nach dem Eintritt der reaktiven Gase in den Katalysator statt. Der Unterschied zu geringeren Eintrittstemperaturen besteht in stärker ausgeprägten radialen Konzentrationsgradienten. Jedoch kann der Einfluss der externen Massentransportlimitierung durch radiale Diffusion im Kanalstrom für die Simulation der CO Light-Off Experimente vernachlässigt werden, da bei der Zündung aufgrund der starken Exothermie der CO Oxidationsreaktion eine sehr schnelle Änderung der Konzentrationsverhältnisse am Reaktorausgang zu verzeichnen ist. In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Fällen spielt die Porendiffusion im Washcoat eine weitaus bedeutendere Rolle als die Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den externen Stofftransport. Aus diesem Grund wurde sie in allen durchgeführten numerischen Simulationen durch die Verwendung des Effektivitätskoeffizientenmodells berücksichtigt, wobei CO als repräsentative Spezies für die analytische Lösung der Reaktions-Diffusionsgleichung diente.

# Alterungseffekte

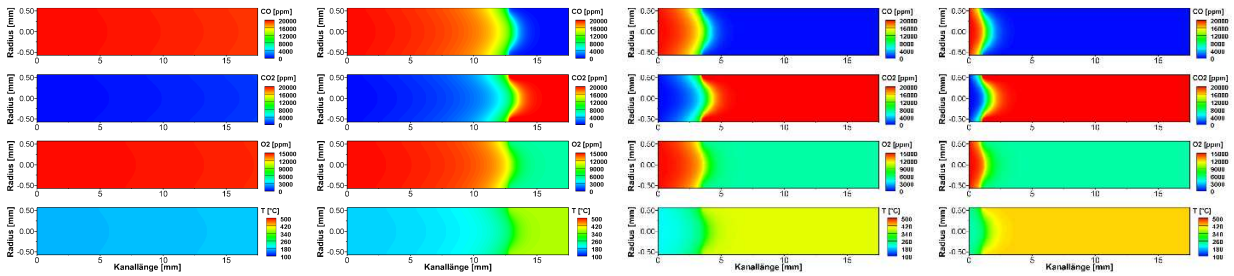
T=170°C

T=180°C

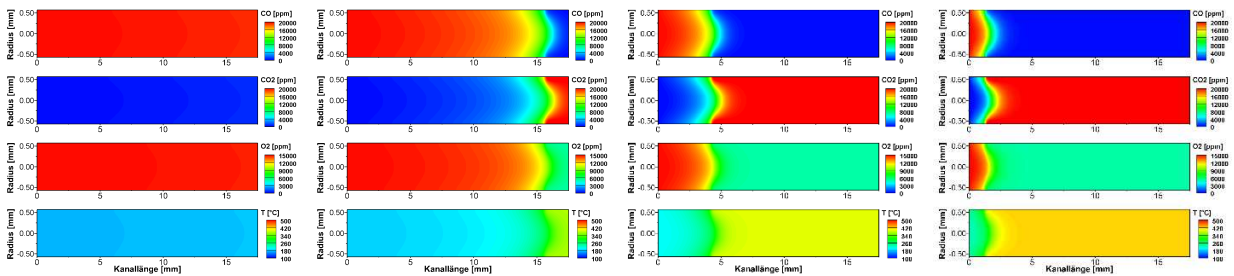
T=200°C

T=230°C

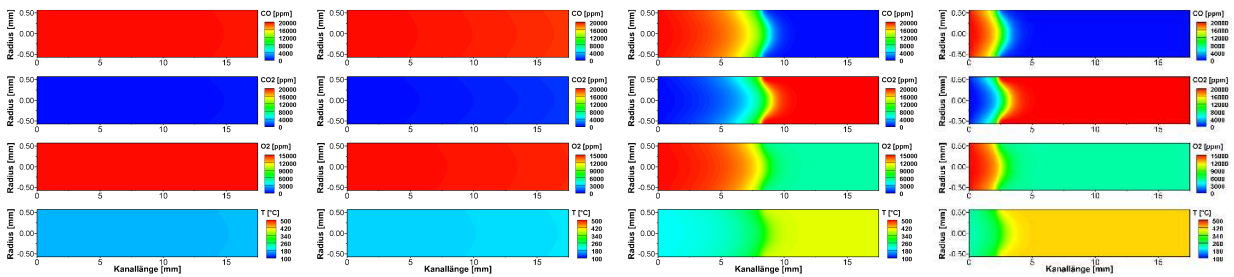
## Konditioniert



## Enthalpie



## Homogen



## Dynamisch

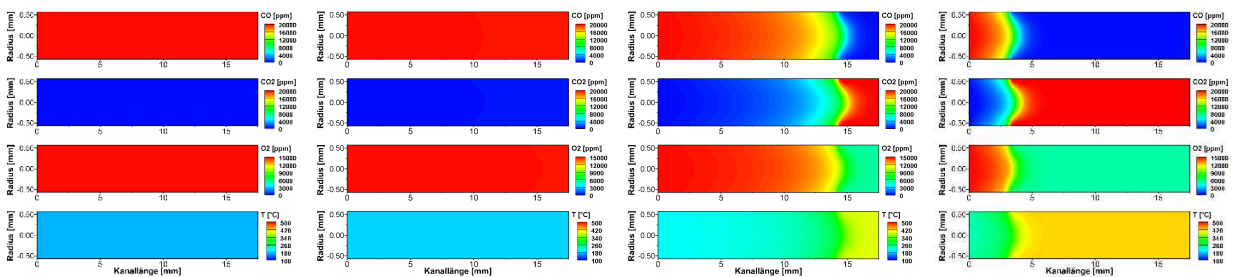


Abbildung 5.17: Konzentrations- und Temperaturprofile im Kanal für die unterschiedlich gealterten Katalysatoren für verschiedene Gaseingangstemperaturen in Bereich 1

## Alterungseffekte

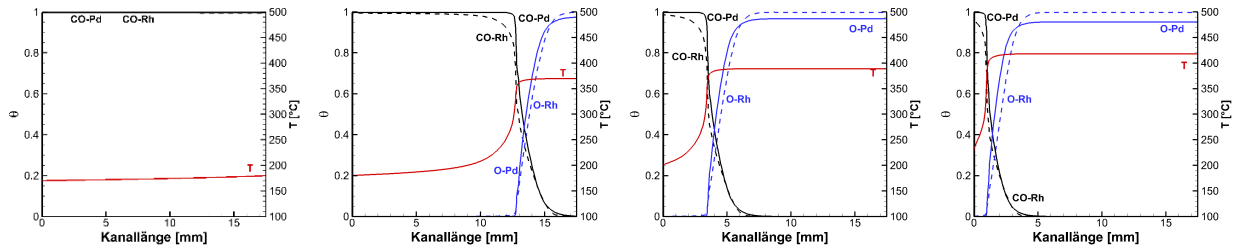
**T=170°C**

**T=180°C**

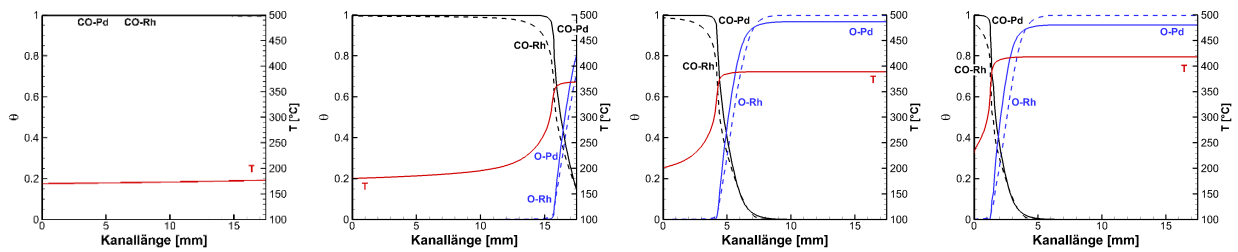
**T=200°C**

**T=230°C**

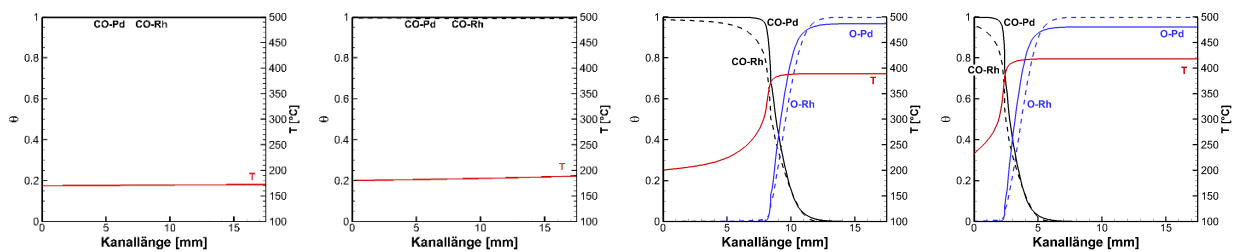
### Konditioniert



### Enthalpie



### Homogen



### Dynamisch

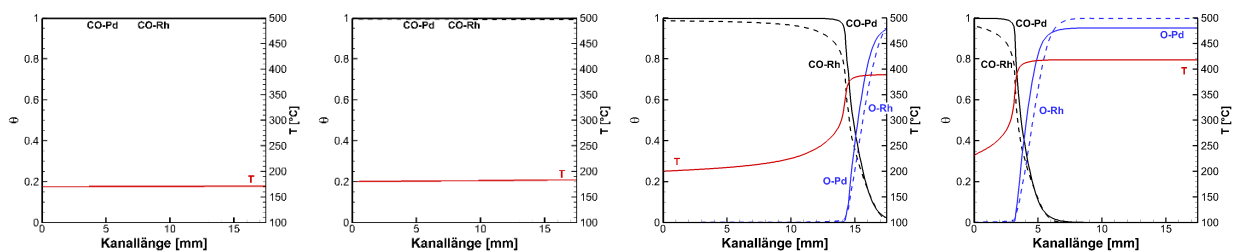


Abbildung 5.18: Verlauf der Oberflächenbedeckungen  $\theta$  für die unterschiedlich gealterten Katalysatoren für verschiedene Gaseingangstemperaturen in Bereich 1

## 6 Auswirkungen von erhöhtem Druck auf die Reduktion von Stickoxiden beim Pre-Turbo SCR Verfahren

Für ein besseres Verständnis der Auswirkungen von erhöhtem Druck auf die Reduktion von Stickoxiden wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit, in Kooperation mit dem Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig, Untersuchungen und Simulationen serienmäßiger SCR-Katalysatoren (VWT -  $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ ) bei verschiedenen Druckniveaus und Temperaturen durchgeführt. In Hinblick auf die Vorteile des Pre-Turbo SCR Verfahrens (siehe Kapitel 2.6) wurden die Effekte von erhöhtem Druck auf die Strömung und die Transportprozesse identifiziert. Die gefundenen Zusammenhänge wurden bei der numerischen Simulation verschiedener Katalysatorproben verwendet, so dass Einschätzungen über Umsatzsteigerungen für verschiedene Einsatzgebiete (LKW / Schiff / Gasturbine) erstellt werden konnten. Desweiteren wurden die Ergebnisse erfolgreich dafür genutzt Prognosen über das Reduktionspotential der notwendigen Katalysatorlänge zu erstellen<sup>2</sup> [44].

### 6.1 Stand der Forschung

Die bisher in der Literatur publizierten Erkenntnisse über die Pre-Turbo SCR Technologie zeigen übereinstimmend eine Steigerung des Umsatzes durch eine Erhöhung des Drucks. Dabei wird das Reduktionsmittel (Ammoniak) für die SCR Reaktion in der Regel im laufenden Betrieb aus Harnstoff hydrolysiert [58]. Allerdings beruhen viele der bisherigen Vorhersagen und Einschätzungen ausschließlich auf Simulationen. So war es Brüstle et al. möglich, auf Grundlage von GT-Power-Suite zu demonstrieren, dass der Einsatz von Katalysatoren vor dem Turbolader eine deutliche Verringerung des Katalysatorvolumens bei gleichbleibenden Umsätzen an NO ermöglicht [16]. Speziell wird hier der Vorteil der höheren Abgastemperatur hervorgehoben, welche zu einem besseren Light-Off Verhalten führt. Experimentelle Untersuchungen von Bank et al. konn-

---

<sup>2</sup> Die Arbeiten wurden im Rahmen des Forschungsprojektes „Pre-Turbo SCR“ der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV) durchgeführt und im abschließenden Forschungsbericht publiziert.

## Pre-Turbo SCR

ten den erwarteten Einfluss auf den Umsatz bei der Pre-Turbo Technik nachweisen [7]. Die Auswirkungen des erhöhten Drucks auf kommerzielle  $V_2O_5$ - $WO_3$ - $TiO_2$ -Katalysatoren (VWT) wurden an einem Motorenprüfstand ermittelt sowie an einem Synthesegasprüfstand reproduziert. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Raumgeschwindigkeit für die Messungen am Gasprüfstand erhöht werden musste, um das Druckniveau des Motors abzubilden. Die Folgen für das Gesamtsystem und den Umsatz werden in diesem Zusammenhang nicht näher ausgeführt.

Die Wirksamkeit der Pre-Turbo SCR Technik wurde im Rahmen einer umfangreichen Erprobung der Hitachi Zosen Corporation in Kooperation mit MAN Diesel & Turbo nachgewiesen [40]. Dazu wurde zuerst ein großer Zwei-Zylinder Dieselmotor für maritime Anwendungen, wie er Stand der Technik auf Schiffen ist, an einem Motorenprüfstand mit einer Pre-Turbo SCR Abgasnachbehandlung ausgerüstet. Die Untersuchungen ergaben, dass die  $NO_x$  Emissionsgrenzwerte der TIER 3 Normen am Prüfstand eingehalten werden können. In einem zweiten Schritt, wurde der entsprechende Motor in einem Feldversuch auf See mit einem Hochdruck SCR-System ausgestattet. Dabei wurde nicht nur die Leistungsfähigkeit der Abgasnachbehandlung sondern auch die Beeinflussung des Motors und des Schiffs getestet. Die folgenden Ergebnisse wurden erzielt:

- Der Einsatz der Pre-Turbo SCR-Technik beeinflusst die Motorleistung nicht.
- Die von der IMO festgelegte Stickoxidreduktion ist in allen Betriebspunkten erreicht worden.
- Es konnte in keinem Betriebszustand des Schiffes, wie Voll- oder Teillast bzw. wie sie bei Anlegevorgängen in Häfen häufig vorkommen, eine Beeinträchtigung der Manövrierfähigkeit festgestellt werden.
- Es bildeten sich hinter dem Katalysator unerwünschte Ablagerungen in Form von Ammoniumsulfat und Ruß.

## 6.2 Detaillierter Reaktionsmechanismus

Die Selektive Katalytische Reduktion (siehe Kapitel 2.5.4) von Stickoxiden mit Ammoniak über vanadiumbasierten Katalysatoren wird in der Literatur seit vielen Jahren beschrieben [19, 20, 115, 118, 129, 136]. Zu Beginn der Entwicklung serienmäßiger SCR Katalysatoren lagen nur

## Pre-Turbo SCR

begrenzt Informationen über den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus und die Kinetik der beteiligten Reaktionen vor. Die Grundlagen heutiger Modelle, die bei der Simulation der SCR Technik in mobilen Anwendungen verwendet werden, wurden von Koebel et al. gelegt [66]. Dabei war die Simulation der Auswirkungen auf den Umsatz im dynamischen Fahrbetrieb eine zentrale Herausforderung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein von Tronconi et al. publizierter, detaillierter Redox-Reaktionsmechanismus für VWT-Katalysatoren verwendet [91, 116]. Dieser vereint die SCR Reaktionen in einem Kreislauf, so dass die chemischen Reaktionen des  $\text{NH}_3\text{-NO/NO}_2\text{-O}_2$  Systems vollständig beschrieben werden können. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte der Standard und Fast SCR näher betrachtet:

### Standard SCR

Die Abbildung 6.1 zeigt schematisch den zugrunde liegenden Redox-Kreis der Standard SCR. Für die heterogen katalysierte Reaktion werden dabei die Vanadium-Oberflächenplätze in oxidiertes ( $\text{V}^{5+}=\text{O}$ ) und in reduzierter ( $\text{V}^{4+}\text{-OH}$ ) Form unterschieden.

In Schritt 1 adsorbiert Ammoniak aus der Gasphase auf der Oberfläche des VWT Katalysators.



Dabei bezeichnet VWT einen unbedeckten Oberflächenplatz und  $\text{VWT-NH}_3$  die Oberflächen-Spezies des Ammoniaks.

Im Schritt 2a wird, nach dem hier präsentierten Modell, das adsorbierte Ammoniak zunächst durch angrenzende Vanadium-Redox-Plätze auf der Oberfläche aktiviert (oxidiert).

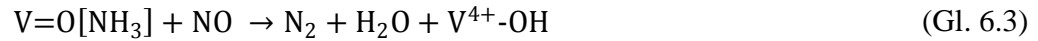


$\text{V}^{5+}=\text{O}$  : freier Vanadium-Redox-Platz (Oxidierter Zustand)

$\text{V}=\text{O}[\text{NH}_3]$  : aktiviertes Oberflächenammoniak

## Pre-Turbo SCR

Im Schritt 2b reagiert Stickstoffmonoxid aus der Gasphase mit dem aktivierten Oberflächenammoniak nach folgender Gleichung (Eley-Rideal Mechanismus):



$\text{V}^{4+}\text{-OH}$ : freier Vanadium-Redox-Platz (Reduzierter Zustand)

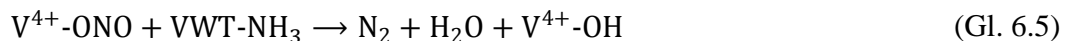
An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass der Mechanismus keine direkten Reaktionen von Ammoniak und NO berücksichtigt. Erst nach der Interaktion von  $\text{NH}_3$  mit Vanadium kann die gewünschte Reduktion der Stickoxide beginnen.

Allerdings reagieren die Stickoxide auch direkt mit den Vanadium-Redox-Plätzen wenn diese in oxidierter Form ( $\text{V}^{5+}=\text{O}$ ) vorliegen. Diese Reaktion wird in Schritt 3b beschrieben. Dabei werden die Stickoxide durch den Vanadiumkatalysator zu Nitrit auf der Oberfläche oxidiert, wobei zu beachten ist, dass das chemische Gleichgewicht auf der ungünstigen, rechten Seite der Reaktion liegt:

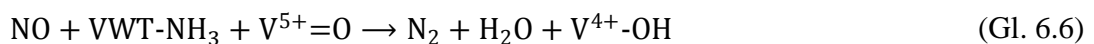


$\text{V}^{4+}\text{-ONO}$ : Oberflächen-Nitrit

Daran schließt sich, in Schritt 3b, die Reaktion von absorbiertem Ammoniak mit dem Oberflächen-Nitrit zu  $\text{N}_2$  und Wasser an.



Die Schritte 2a+2b und 3a+3b werden in Schritt 4 zusammengefasst und ergeben den gesamten katalytischen Reduktionsschritt der Standard SCR.





## Pre-Turbo SCR

Der Schritt 5 schließt den Redox-Kreis indem die Vanadium-Redox-Plätze in reduziertem Zustand mit Sauerstoff aus der Luft reoxidiert werden.

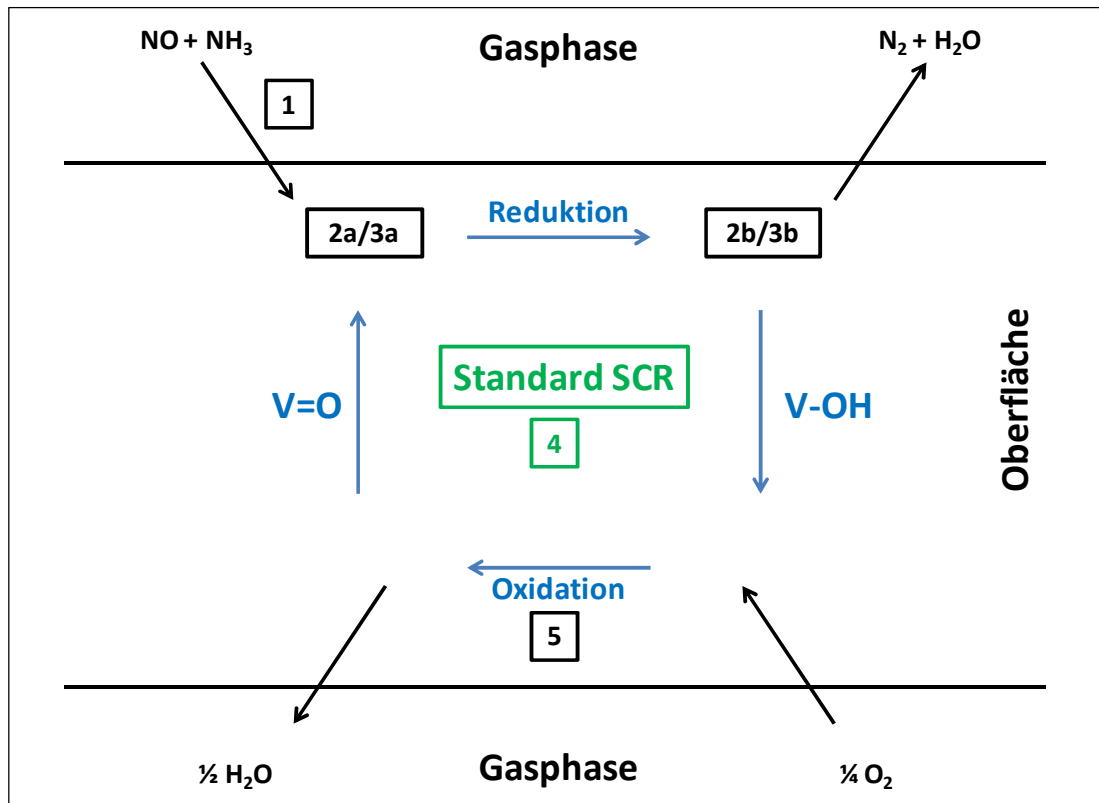
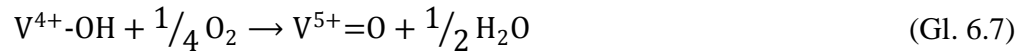


Abbildung 6.1: Redox-Kreis der Standard SCR Reaktion für  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  Katalysatoren.  $V=O$  und  $V-OH$  sind die oxidierten bzw. reduzierten Oberflächenplätze von Vanadium [116]

## Fast SCR

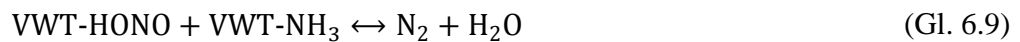
Die Abbildung 6.2 zeigt den erweiterten Redox-Kreis für die Standard und die Fast SCR. Der Zusatz von Stickstoffdioxid im Eduktstrom verursacht weitere Reaktionspfade die im Folgenden beschrieben werden. Die Reaktionen der Standard SCR (Schritt 1-4) laufen weiterhin ab.

## Pre-Turbo SCR

Der hinzugefügte Reaktionsweg beginnt mit der Dimerisation von  $\text{NO}_2$  zu  $\text{N}_2\text{O}_4$ , welches dann mit Wasser über die in Schritt 6 gezeigte Disproportionierung zu salpetriger Säure (HONO) und Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) auf der Oberfläche reagiert [20].



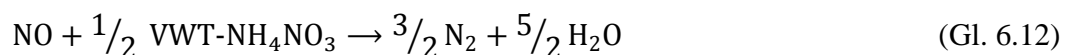
Die gebildeten Säuren können jetzt mit dem adsorbierten Ammoniak reagieren, wobei an dieser Stelle vor allem auf die Bildung von Ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) hingewiesen werden soll.



Die Reaktionen der Säuren werden in Schritt 7 zusammengefasst, der als  $\text{NH}_3$  SCR unter Ammoniumnitratbildung bezeichnet wird.



Die über Stickstoffdioxid gebildeten Ammoniumnitrate können jetzt durch die Reaktion mit NO aus der Gasphase reduziert werden.

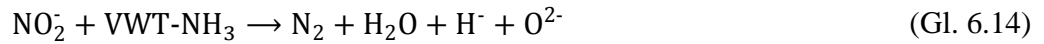


In dem hier gezeigten Mechanismus kann die in Schritt 6 gezeigte Disproportionierung von  $\text{NO}_2$  zu einem zweiten Reaktionspfad führen der nicht über Vanadium sondern über Wolfram bzw. Titan abläuft. Deshalb wird mit Schritt 8 die Bildung von Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) und Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) auf der Oberfläche hinzugefügt.



## Pre-Turbo SCR

Dabei bezeichnet  $O^{2-}$  den freien Oberflächenplatz der katalytischen Komponente W bzw. Ti. In Schritt 10 erfolgt dann der Abbau der Nitrite durch auf der Oberfläche adsorbiertes Ammoniak.



Abschließend muss der Redox-Kreis analog zu Schritt 5 geschlossen werden. Im hier betrachteten System werden die in Folge der Standard SCR Reaktion reduzierten Vanadium-Redox-Plätze durch die Reaktion mit Oberflächennitrat wieder oxidiert. Für Schritt 11 gilt:

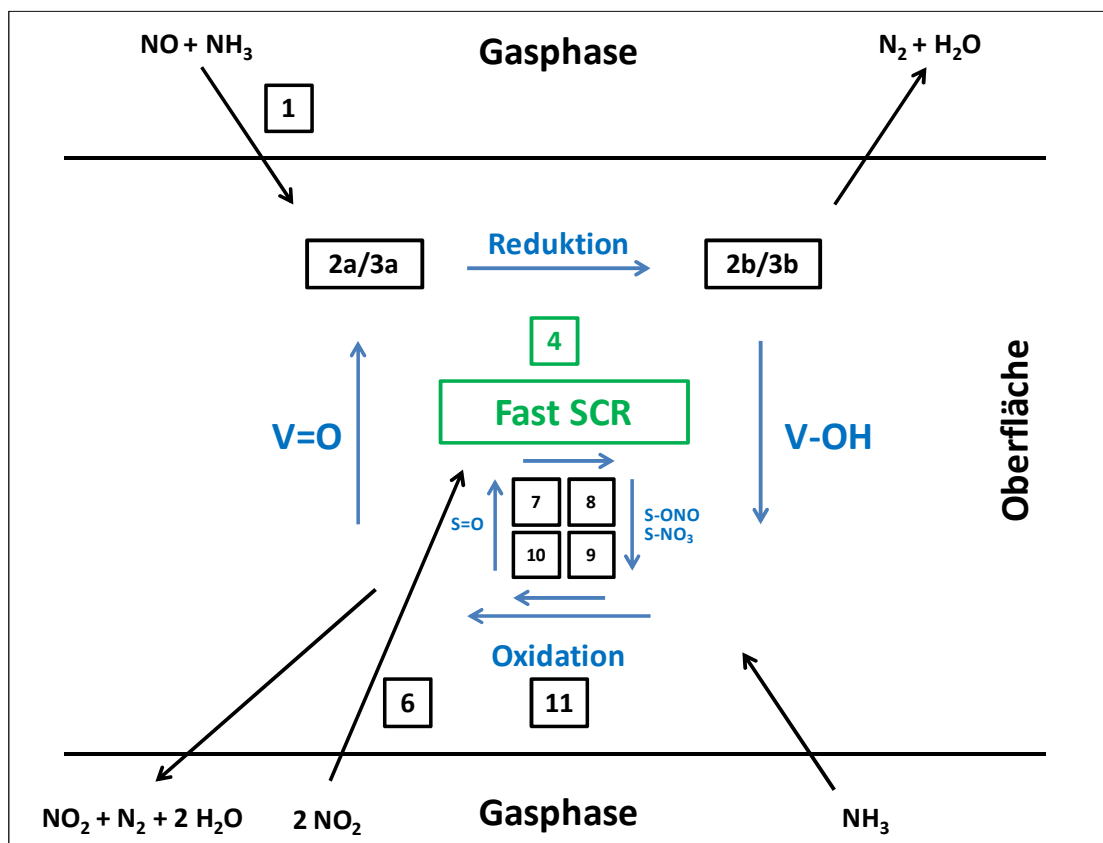
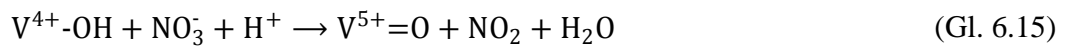


Abbildung 6.2: Redox-Kreis der Fast SCR Reaktion für  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  Katalysatoren.

## Pre-Turbo SCR

V=O und V-OH sind die oxidierten bzw. reduzierten Oberflächenplätze von Vanadium [116]. Die Tabelle 6.1 zeigt den für die Simulation verwendeten detaillierten Reaktionsmechanismus, der aus den Arbeiten von Tronconi et al. entnommen wurde [91, 116]. Die gezeigten Zusammenhänge der Redox-Kreise wurden in den Gleichungen für die Standard und Fast SCR berücksichtigt. Zur vollständigen Beschreibung realer System müssen dem Mechanismus noch die Reaktionen für die Oxidation von Ammoniak, die direkte NO<sub>2</sub> SCR und die Lachgasbildung hinzugefügt werden. Der Mechanismus von Tronconi et al. wurde bereits erfolgreich zur Simulation der SCR Reaktionen unter variierenden Betriebsbedingungen (Temperatur, GHSV, Gaskonzentration) eingesetzt [91, 116]. Ein Schwerpunkt lag dabei auf der Beschreibung der Nitratablagerungen, die jedoch nur für niedrige Temperaturbereiche (T < 453 K) relevant sind [90]. Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Temperaturen zwischen 573 und 773 K schließen Ablagerungen auf dem Katalysator in Form von Ammoniumnitrat aus.

Tabelle 6.1: Detaillierter Reaktionsmechanismus für die Standard und Fast SCR über VWT-Katalysatoren [91, 116]

Bezeichnung	Reaktionsgleichung	
NH <sub>3</sub> Adsorption	$\text{NH}_3 + \text{VWT} \rightarrow \text{VWT-NH}_3$	(Gl. 6.16)
NH <sub>3</sub> Desorption	$\text{VWT-NH}_3 \rightarrow \text{VWT} + \text{NH}_3$	(Gl. 6.17)
Standard SCR	$\text{NO} + \text{VWT-NH}_3 + \frac{1}{4} \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{VWT}$	(Gl. 6.18)
Nitrat Bildung	$2 \text{NO}_2 + \text{VWT-NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{VWT-HNO}_3$	(Gl. 6.19)
Fast SCR	$\text{NO} + \text{VWT-HNO}_3 + \text{VWT-NH}_3 \rightarrow$ $\text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + 2 \text{VWT}$	(Gl. 6.20)
NH <sub>3</sub> Oxidation	$\text{VWT-NH}_3 + \frac{3}{4} \text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{VWT}$	(Gl. 6.21)
NO <sub>2</sub> SCR	$\text{VWT-NH}_3 + \frac{3}{4} \text{NO}_2 \rightarrow \frac{7}{8} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{VWT}$	(Gl. 6.22)
N <sub>2</sub> O Bildung	$\text{VWT-NH}_3 + \text{VWT-HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{VWT}$	(Gl. 6.23)

Die Tabelle 6.2 zeigt die Gleichungen sowie die Parameter die zur Berechnung der Umsatzraten für die einzelnen Reaktionsgleichungen verwendet wurden.

## Pre-Turbo SCR

Tabelle 6.2: Gleichungen und Parameter zur Berechnung der Umsatzraten für den detaillierter Reaktionsmechanismus [91, 116]

Bezeichnung	Umsatzrate	Variable	Wert	Einheit
NH <sub>3</sub> Adsorption	$r_{ads} = k_{ads} C_{NH_3} (1 - \theta_{NH_3} - \theta_{HNO_3})$	$k_{ads}$	1,3 x 10 <sup>3</sup>	mol/m <sup>3</sup> /s
NH <sub>3</sub> Desorption	$r_{des} = k_{des}^0 \exp\left[-\frac{E_{des}^0}{RT} (1 - \alpha \theta_{NH_3})\right] \theta_{NH_3}$	$k_{des}^0$	3,9 x 10 <sup>10</sup>	mol/m <sup>3</sup> /s
		$E_{des}^0$	117	kJ/mol
		$\alpha$	0.51	-
Standard SCR	$r_{NO/std} = \frac{k_{NO}^0 e^{-E_{NO}^0/RT} C_{NO} \theta_{NH_3}}{\left(1 + K_{NH_3} \frac{\theta_{NH_3}}{1 - \theta_{NH_3}}\right) \left(1 + k_{O_2} \frac{C_{NO} \theta_{NH_3}}{p_{O_2}^{1/4}}\right)}$	$k_{NO}^0$	7,0 x 10 <sup>7</sup>	1/s
		$E_{NO}^0$	55	kJ/mol
		$K_{NH_3}$	1.5	-
		$k_{O_2}$	86	m <sup>3</sup> bar <sup>1/4</sup> /mo
Nitrat Bildung	$r_{amm} = \frac{k_{amm} C_{NO_2}^2 \theta_{NH_3} (1 - \theta_{NH_3} - \theta_{HNO_3})}{\theta_{HNO_3}}$	$k_{amm}$	1,3 x 10 <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> /mol/s
Fast SCR	$\frac{r_{std}}{r_{fst}} = D \frac{\theta_{NH_3}}{p_{O_2}^{1/4}}$	$D$	4,3 x 10 <sup>3</sup>	bar <sup>1/4</sup>
NH <sub>3</sub> Oxidation	$r_{OX} = k_{OX}^0 \exp\left[-\frac{E_{OX}}{RT}\right] * \left(\frac{p_{O_2}}{0,02}\right)^\beta \theta_{NH_3}$	$k_{OX}^0$	1,1 x 10 <sup>9</sup>	mol/m <sup>3</sup> /s
		$E_{OX}$	118	kJ/mol
		$\beta$	0.27	-
NO <sub>2</sub> SCR	$r_{NO_2} = k_{NO_2}^0 \exp\left(\frac{E_{NO_2}}{RT}\right) C_{NO_2} \theta_{NH_3}$	$k_{NO_2}^0$	3,4 x 10 <sup>12</sup>	1/s
		$E_{NO_2}$	110	kJ/mol
N <sub>2</sub> O Bildung	$r_{N_2O} = k_{N_2O}^0 \exp\left(\frac{E_{N_2O}}{RT}\right) \theta_{HNO_3} \theta_{NH_3}$	$k_{N_2O}^0$	1,7 x 10 <sup>4</sup>	mol/m <sup>3</sup> /s
		$E_{N_2O}$	42	kJ/mol

### 6.3 Numerische Simulation

Die Modellierung des wabenförmigen SCR Katalysators erfolgt, wie in Kapitel 1 beschrieben, anhand eines repräsentativen Einzelkanals. Die numerischen Simulationen wurden mit DETCHEM<sup>CHANNEL</sup> [27] unter Berücksichtigung eines detaillierten Reaktionsmechanismus (siehe Tabelle 6.1) für die Standard und Fast SCR durchgeführt.

Bei der Implementierung des Reaktionsmechanismus wurden spezifische Anpassungen bei der Berechnung der Umsätze (siehe Umsatzraten in Tabelle 6.2) vorgenommen, die im Folgenden näher beschrieben werden. Die effektive Bildungsgeschwindigkeit wird bei Tronconi et al. auf mol pro Volumeinheit Gas bezogen wohingegen DETCHEM<sup>TM</sup> Oberflächenreaktionen bzgl. der spezifischen Oberfläche verwendet. Deshalb wurde der Parameter A/V eingeführt, der das Verhältnis zwischen dem Volumen und der Oberfläche der Kanäle beschreibt. Die Bildungsgeschwindigkeit wurde dann nach (Gl. 6.24) für DETCHEM<sup>TM</sup> berechnet.

Im hier verwendeten Ansatz wird über den Parameter A/V zusätzlich die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche durch die poröse Wandstruktur berücksichtigt. Bei der Modellvalidierung (siehe Kapitel 6.6.1) wurden die experimentellen und die simulierte Ergebnisse in Übereinstimmung gebracht und dadurch der Vergrößerungsfaktor auf 800 bestimmt. Er kann nach (Gl. 6.25) für die weiteren Simulationen berechnet werden und beträgt für die Probe mit 300 cpsi  $A/V_{300} = 800$  und für die Probe mit 25 cpsi  $A/V_{25} = 200$ . Im Fall von Drei-Wege-Katalysatoren liegt die Vergrößerung der chemisch aktiven Kanaloberflächen durch die Beschichtung mit Washcoat bei einem Faktor zwischen 1000 und 3000 [42]. Dabei ist vor allem die Porosität des Materials ausschlaggebend, die in der Regel zwischen 65 und 75% liegt. Die hier verwendeten vollextrudierten VWT Katalysatoren weisen eine Porosität von 50% auf, wodurch der geringere Vergrößerungsfaktor erklärt werden kann. Die Berechnungen der Umsätze erfolgten unter Verwendungen folgender Bildungsgeschwindigkeiten  $r_{k,DETCHEM}$  für die einzelnen Reaktionen  $k$  aus Tabelle 6.2:

$$r_{k,DETCHEM} = \frac{r_k}{A/V} \quad (\text{Gl. 6.24})$$

$$A/V = 250 \times \frac{\text{Oberfläche}_{\text{Kanal}}}{\text{Volumen}_{\text{Kanal}}} \quad (\text{Gl. 6.25})$$

## Pre-Turbo SCR

Die numerischen Simulationen wurden ohne Kenntnis der experimentellen Daten durchgeführt. Dadurch sollte zum einen die Übertragbarkeit des gewählten Ansatzes auf andere Katalysatoren gezeigt werden und zum anderen die Aussagekraft der Prognosen für erhöhten Druck belegt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren bestehen laut Herstellerangaben, der Ceram IBIDEN Porzellanfabrik Frauenthal GmbH, vollständig aus SCR aktiven Oxiden (Vollextrudat) mit homogener Zusammensetzung:

Tabelle 6.3: Katalysatorzusammensetzung ( $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$ )

Oxid	Anteil [%]
Titandioxid ( $TiO_2$ )	78
Wolframtrioxid ( $WO_3$ )	8
Vanadiumoxid ( $V_2O_5$ )	1,9
Silicium-, Aluminium-, Calciumoxid	Rest

Es wurden zwei Proben spezifiziert um den technischen Anforderungen der Anwendungsfelder für LKW, Schiff und Gasturbine zu entsprechen. Eine VWT-Probe wies eine Zelldichte von 300 cpsi (entspricht 47 Kanälen pro  $cm^2$ ) und eine von 25 cpsi (entspricht 4 Kanälen pro  $cm^2$ ) auf. Die simulationsrelevanten Parameter der verschiedenen Probentypen können Tabelle 6.4 entnommen werden. Alle angegebenen Daten wurden vom Katalysatorhersteller definiert.

Tabelle 6.4: Geometrische Struktur und Beschaffenheit der VWT-Proben

Probe	300 cpsi	25 cpsi
Anzahl Kanäle	10x10	3x3
Kanalöffnung	1,15 mm	4,3 mm
Wanddicke	0,32 mm	0,6 mm
Kanallänge	15 cm ; 20 cm	15 cm ; 20 cm
Porosität	50 %	50 %
Tortuosität	3	3
Porendurchmesser $\varnothing^*$	25 nm	25 nm

Alle Daten wurden vom Hersteller angegeben.

\* (90% ca. 20 - 30 nm, der Rest ca. 100 nm)

## Pre-Turbo SCR

Die Abbildung 6.3 zeigt schematisch den Aufbau zweier Kanäle wie sie typischer Weise bei Abgaskatalysatoren vorliegen. Durch den Herstellungsprozess lagert sich in der Regel vermehrt Material in den Ecken der Kanäle ab, so dass man in der Realität von einem annähernd zylinderförmigen Querschnitt ausgehen kann. Dieser wird in der Abbildung 6.3 durch die von den Symbolen eingefasste Fläche dargestellt.

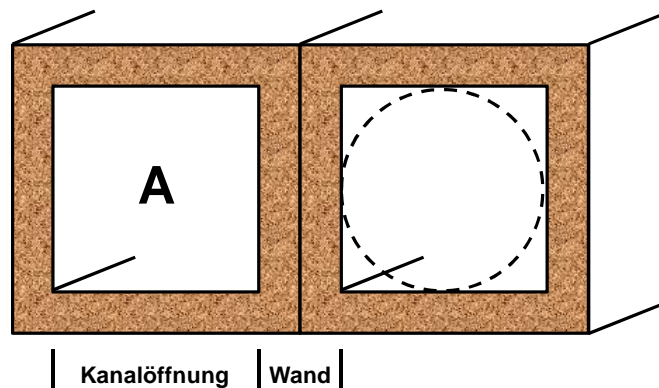


Abbildung 6.3: Schematischer Aufbau zweier Kanäle beim VWT- Volleextrudat

Bei gegebenem Querschnitt des Monolithen sowie Anzahl der Kanäle und Wandstärke kann der quadratische Querschnitt  $A$  eines Kanals berechnet werden. Daraus lässt sich der hydraulische Durchmesser  $d_h$  nach folgender Gleichung bestimmen:

$$d_h = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (\text{Gl. 6.26})$$

Für die Probe mit 300 cpsi beträgt der hydraulische Durchmesser  $d_h = 1,3$  mm und für die Probe mit 25 cpsi ist  $d_h = 4,8$  mm. In der Simulation wurde entsprechend mit den Radien 0,65 und 2,4 mm gerechnet.



## 6.4 Einfluss der Modellparameter

Im Folgenden wird der Einfluss des Druckes, der Temperatur sowie des Kanaldurchmessers und der Strömungsgeschwindigkeit auf den Umsatz untersucht.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der Massenfluss für alle Betrachtungen konstant ist. Es gilt:

$$\dot{m} = \text{const.} = \frac{M}{RT} \cdot p \cdot \dot{V} = \frac{M}{RT} \cdot p \cdot GHSV \cdot V_R \quad (\text{Gl. 6.27})$$

Die Berechnung des Massenflusses erfolgt bei NTP. Die Tabelle 6.5 zeigt die Zusammensetzung eines repräsentativen Gasgemisches sowie die Parameter, die bei Berechnungen von  $\dot{m}$  verwendet wurden.

Tabelle 6.5: Probenparameter und Gaskonzentrationen zur Berechnung des Massenflusses

Probenparameter		Gaskonzentrationen	
Länge	15 bzw. 20 cm	NO	500 ppm
Höhe	1,5 cm	NO <sub>2</sub>	500 ppm
Breite	1,5 cm	NH <sub>3</sub>	1000 ppm
Temperatur	293 K	H <sub>2</sub> O	5 %
Druck	101325 Pa	O <sub>2</sub>	8 %
GHSV <sub>NTP</sub>	40000, 75000, 100000 1/h	N <sub>2</sub>	86,8 %

Im Einzelnen werden die in Tabelle 6.6 aufgeführten Druck- und Temperaturbereiche berücksichtigt.

Tabelle 6.6: Druck- und Temperaturbereiche

Probenparameter	Wert	Einheit
Temperatur	473, 573, 673, 723, 773	K
Druck	100, 300, 723, 773	kPa

### 6.4.1 Reynoldszahl

Die Reynoldszahl wird in der Strömungslehre als dimensionslose Kennzahl zur Beschreibung des Verhältnisses von spezifischer Impulskonvektion zu Impulsdiffusion eines Systems verwendet [8]. Mit Hilfe der Reynoldszahl lässt sich feststellen, ob im betrachteten System die Strömung laminar oder turbulent ist. Ab einer kritischen Größe  $Re_{krit} \approx 2300$  geht eine laminare in eine turbulente Strömung über. Aufgrund der höheren Durchmischung in turbulenten Strömungen kann in diesen Fall der Umsatz steigen. Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen sollen der Einfluss von Druck und Temperatur auf die Art der Strömung gezeigt werden. Das Strömungsverhalten in einem Rohr wird folgendermaßen bestimmt:

$$Re = \frac{u(\text{GHSV}_{\text{NTP}}; T; p) * d_h(\text{cpsi}; \text{Wanddicke})}{\nu(T; p; X_i)} \quad (\text{Gl. 6.28})$$

Die charakteristischen Größen sind hierbei die Strömungsgeschwindigkeit  $u$ , der hydraulische Durchmesser  $d_h$  und die kinematische Viskosität  $\nu$ , die alle von den definierten Betriebsbedingungen sowie dem Probenotyp abhängen.

Die Strömungsgeschwindigkeit  $u$ , als einer der maßgebenden Parameter für das Umsatzverhalten, wird in der Simulation folgendermaßen berechnet:

$$u = \frac{T}{293 \text{ K}} * \frac{u_0(\text{GHSV}_{\text{NTP}})}{p} * 101325 \text{ Pa} \quad (\text{Gl. 6.29})$$

$$u_0(\text{GHSV}_{\text{NTP}}) = \dot{V}/A = \frac{\text{GHSV}_{\text{NTP}} * V_R}{A} \quad (\text{Gl. 6.30})$$

$T$  = Eingangstemperatur [K];  $u_0$  = Strömungsgeschwindigkeit bei NTP [m/s];  $p$  = Druck [Pa];  $\dot{V}$  = Volumenstrom [l/min];  $A$  = durchströmte Fläche [m<sup>2</sup>];  $V_R$  = durchströmtes Volumen [m<sup>3</sup>]

Durch die Erhöhung des Druckes wird die Verweilzeit am Katalysator größer (bzw. die reale GHSV kleiner) wodurch der Umsatz steigt. Die Verweilzeit und der Druck sind im hier betrach-

## Pre-Turbo SCR

teten System direkt proportional. Dieser Zusammenhang ist nur dann gültig, wenn der Massenfluss konstant bleibt. Die Erhöhung der Temperatur  $T$  führt zu einer Senkung des Umsatzes, weil dadurch die Strömungsgeschwindigkeit  $u$  erhöht wird und damit die Verweilzeit absinkt. Die reale GHSV am Katalysator wird dadurch größer.

Des Weiteren fließt die geometrische Struktur des Monolithkanals nicht nur in die Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit  $u_0$  bei NTP ein, sondern kommt auch direkt bei der Ermittlung der Reynoldszahl (Gl. 6.28) als hydraulischer Durchmesser zum Tragen. Der Durchmesser  $d_h$  ist zur Reynoldszahl direkt proportional.

Die kinematische Viskosität  $\nu$  wurde durch DETCHEM<sup>GASPROBE</sup> berechnet (siehe Tabelle 6.7). Das Programm wird zur Untersuchung der Gasphasen-Chemie, der Thermodynamik und der Transporteigenschaften vordefinierter Gasgemische verwendet [27]. Es wurde das repräsentative Gasgemisch aus Tabelle 6.5 zugrunde gelegt. Die Unterschiede zu den Gasgemischen aus den Experimenten verursachen bei den Berechnungen einen Fehler unterhalb eines Prozents und können somit vernachlässigt werden.

Tabelle 6.7: Kinematische Viskosität  $\nu$  eines repräsentativen Gasgemisches

<b>p [kPa]</b>	<b>100</b>	<b>300</b>	<b>500</b>	$\nu$ [ $10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s]
<b>T[K]</b>				
<b>473</b>	35,11	11,70	7,02	
<b>573</b>	48,88	16,29	9,78	
<b>673</b>	64,39	21,46	12,88	
<b>773</b>	81,52	27,17	16,30	

Die Tabelle 6.8 zeigt die berechneten Reynoldszahlen für die Probe mit 300 cpsi unter Berücksichtigung der oben gezeigten Einflüsse durch Druck und Temperatur. Die Tabelle 6.9 zeigt analog die berechneten Werte für die Probe mit 25 cpsi wodurch zusätzlich der Einfluss des Kanaldurchmessers deutlich wird. Für beide Fälle wird eine Katalysatorlänge von 20 cm vorausgesetzt.

## Pre-Turbo SCR

Tabelle 6.8: Berechnete Reynoldszahlen über den Messbereich für die Probe mit 300 cpsi

cpsi	Massenstrom [kg/h]	GHSV [1/h]	Druck [kPa]	Temperatur [K]	Reynoldszahl
300	2,1	86070	100	473	133
		140660		773	93
		17396	500	473	134
		28429		773	94
	3,9	161381	100	473	249
		263737		773	174
		32617	500	473	251
		53305		773	177
	5,2	215175	100	473	331
		351650		773	233
		43490	500	473	335
		71073		773	236

Für die Probe mit 300 cpsi liegt die Reynoldszahl im Bereich  $Re = 93-335$  und im Falle der Probe mit 25 cpsi zwischen  $Re = 349 - 1252$ . Die größte Reynoldszahl tritt in beiden Fällen beim größten Massenstrom ( $\dot{m} = 5,2 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$ ), dem höchsten Druck ( $p = 500 \text{ kPa}$ ) und der niedrigsten Temperatur auf ( $T = 473 \text{ K}$ ) auf. Selbst bei diesen Bedingungen übersteigt die Reynoldszahl niemals den kritischen Wert  $Re_{\text{krit}}$ , so dass man bei Vernachlässigung von Einströmeffekten durchgehend von einer laminaren Strömung ausgehen kann. Die Einströmeffekte werden im Folgenden eingehend diskutiert.

Tabelle 6.9: Berechnete Reynoldszahlen über den Messbereich für die Probe mit 25 cpsi

cpsi	Massenstrom [kg/h]	GHSV [1/h]	Druck [kPa]	Temperatur [K]	Reynoldszahl
25	2,1	86070	100	473	496
		140660		773	349
		17396	500	473	501
		28429		773	353
	3,9	161381	100	473	929
		263737		773	654
		32617	500	473	939
		53305		773	661
	5,2	215175	100	473	1239
		351650		773	872
		43490	500	473	1252
		71073		773	882

## Pre-Turbo SCR

Die Ausbildung des laminaren Strömungsprofils ist erst nach einem Einlaufbereich der Länge  $L_e$  abgeschlossen [132]. Allgemeine Angaben zur turbulenten Einlaufänge sind nur über Abschätzungen möglich, da viel von der Position der laminar/turbulenten Transition abhängt, welche wiederum von der Art des Eintritts und der Wandrauigkeit beeinflusst wird. Die Einlaufänge ist in Abhängigkeit von der geometrischen Struktur des Kanals, zusammengefasst im Einlaufängenfaktor  $f$ , dem hydraulischen Rohrdurchmesser  $d_h$  und der Reynoldszahl  $Re$ , gegeben:

$$L_e = f d_h Re \quad (\text{Gl. 6.31})$$

Der Einlaufängenfaktor  $f$  wird für die hier betrachteten Fälle mit 0,01176 angenommen [127]. Für die Probe mit 300 cpsi bedeutet dies eine theoretische Einlaufstrecke von ca. 0,5 cm, wohingegen die Strömung bei der Probe mit 25 cpsi erst nach über 7 cm laminarisiert. Folgt man dem Einlaufängenfaktor von Schiller ( $f=0,03$ ) werden sogar Strecken von 13 bzw. 18 cm benötigt [108]. Dies würde bedeuten, dass die Strömung in einigen Fällen trotz niedriger Reynoldszahlen turbulent bleibt.

Die Betrachtungen von Reynoldszahl und Einlaufänge beeinflussen die Simulation dahingehend, dass zu niedrige Umsätze berechnet werden, da eine durchgehend laminare Strömung im Kanal vorausgesetzt wird. Bei turbulenten Kanalströmungen liegen die Umsätze aufgrund der schnelleren Durchmischung höher als im laminaren Fall. Der im Rahmen dieser Arbeit berechnete Umsatz stellt somit die untere Grenze dar. Für die Pre-Turbo Technik bedeutet dies, dass der Katalysator u.U. stärker gekürzt werden kann als prognostiziert.

### 6.4.2 Verweilzeit

Die Strömungsgeschwindigkeit  $u$  (Gl. 6.29) wird von den Betriebsbedingungen Temperatur, Druck und Massenfluss sowie dem hydraulischen Kanaldurchmesser bestimmt. Aufgrund der Abhängigkeit des Umsatzes von der Verweilzeit und unter der Voraussetzung eines konstanten Massenflusses, wird  $\tau$  in der Simulation folgendermaßen berechnet:

$$\tau = \frac{V_R * p * 293 \text{ K}}{A * T_0 * u_0(\text{GHSV}) * 101325 \text{ Pa}} \quad (\text{Gl. 6.32})$$

Das bedeutet für die Simulation, dass mit steigendem Druck die Verweilzeit proportional größer wird und damit der Umsatz entsprechend höher werden kann, es sei denn der Umsatz ist vollständig diffusionslimitiert.

### 6.4.3 Diffusion

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Diffusion auf den Umsatz bei Erhöhung des Druckes diskutiert. Der Diffusionskoeffizient (siehe Kapitel 3.3.3) von Gasen ist zum Druck umgekehrt proportional ( $D \sim \frac{1}{p}$ ). In erster Näherung gilt, dass eine Verdoppelung des Druckes zur Halbierung von  $D_{ij}$  führt, wodurch es zu einer Verminderung des Umsatzes kommen kann. Die Druckerhöhung bewirkt gleichzeitig eine Vergrößerung der Verweilzeit ( $\tau \sim p$ ), so dass sich die Effekte in rein transportlimitierten Systemen gegenseitig aufheben. In einem isothermen System ohne Transporteinschränkungen ist der Einfluss des Druckes linear. Eine Verdoppelung des Druckes führt zu einer Verdoppelung des Umsatzes, da die Verweilzeit direkt vom Druck abhängt. In realen Systemen setzt sich die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{ges}$  aus einem Anteil bezogen auf die chemische Reaktion  $k_{chem}$  und einem Anteil bezogen auf die Diffusion  $k_D$  zusammen. Es gilt:

$$\frac{1}{k_{ges}} = \frac{1}{k_{chem}} + \frac{1}{k_D} \quad (\text{Gl. 6.33})$$

Im Fall reiner Massentransportlimitierung ist die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion wesentlich größer als die der Diffusion.

$$k_{chem} \gg k_D$$

Aus (Gl. 6.33) folgt:

$$k_{ges} = \frac{k_{chem} \cdot k_D}{k_{chem}} = k_D$$

Das bedeutet, dass das Gesamtsystem von der Diffusion bestimmt ist.

## Pre-Turbo SCR

Da  $k_D \sim \frac{1}{p}$  sowie  $\tau \sim p$  und der Umsatz proportional zu  $k_{\text{ges}}\tau$  ist, wird der Vorteil der größeren Verweilzeit  $\tau$  bei steigendem Druck bzgl. der Umsatzsteigerung durch die Transportlimitierung hier grade vollständig kompensiert. Der Druck hat also keinen Einfluss auf den Umsatz  $X$ .

$$X \sim k_D \tau \quad (\text{Gl. 6.34})$$

Im Fall einer kinetisch limitierten, makroskopischen Reaktionsgeschwindigkeit gilt analog:

$$k_{\text{chem}} \ll k_D$$

Aus (Gl. 6.33) folgt:

$$k_{\text{ges}} = \frac{k_{\text{chem}} * k_D}{k_D} = k_{\text{chem}}$$

Bei unendlich schnellem Stofftransport ist das Gesamtsystem nur durch die Kinetik der chemischen Reaktion und damit durch die Verweilzeit kontrolliert.

$$X \sim k_{\text{chem}} \tau \quad (\text{Gl. 6.35})$$

Da  $\tau \sim p$  würde deshalb der Umsatz mit dem Druck ansteigen. Das heißt im konkreten Fall könnte man den Katalysator kürzen und weiterhin den gleichen Umsatz im SCR System erzielen. Mit dem Kanaldurchmesser steigt gleichzeitig auch der Einfluss der Diffusionslimitierung, so dass die mit dem Druck erhöhte Verweilzeit umso weniger zu einer Steigerung des Umsatzes führt. Die Auswirkungen der Diffusion auf den Umsatz werden in der Simulation über die druckabhängigen Diffusionskoeffizienten berücksichtigt.

## 6.5 Experimentelle Untersuchungen

Die experimentellen Untersuchungen der monolithischen Katalysatorproben wurden an dem in Abbildung 6.4 dargestellten Synthesegasprüfstand durchgeführt. Den zentralen Teil der Anlage bildet der inertisierte Stahlreaktor mit anschließender Druckregelung, der eigens für diese Anwendung am Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig entwickelt wurde.

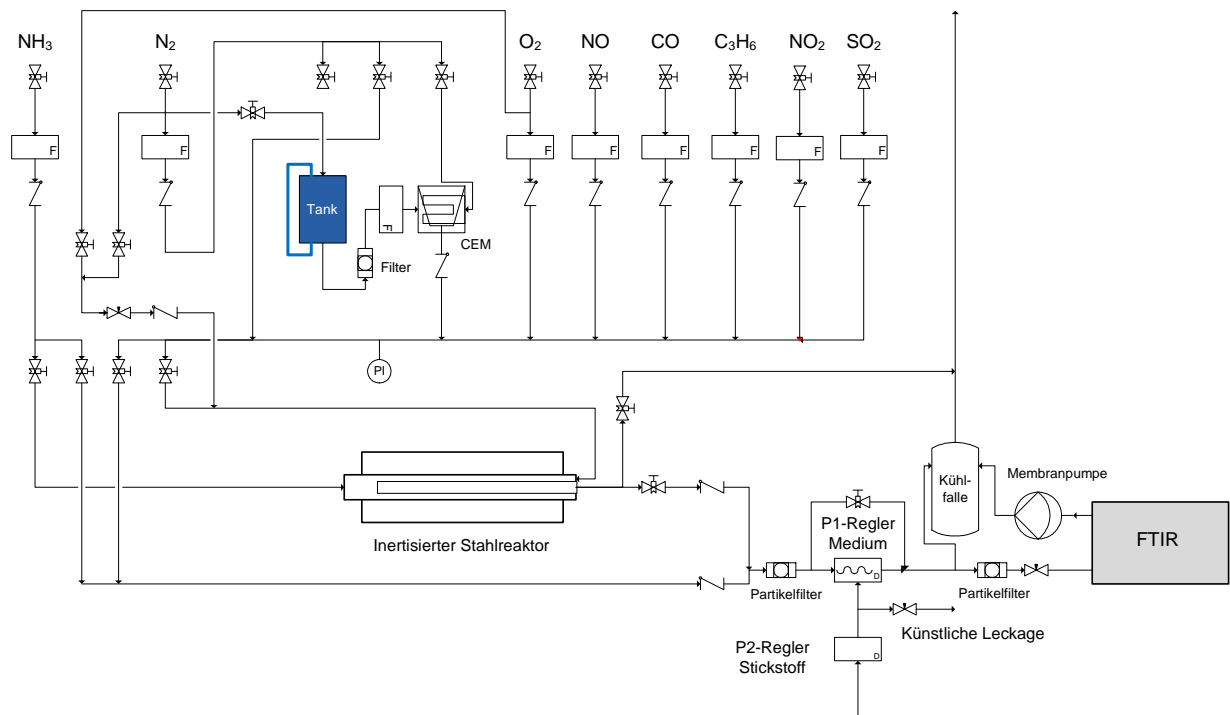


Abbildung 6.4: Fließbild Synthesegasprüfstand mit Druckreaktor [44]



## 6.6 Diskussion der Ergebnisse

Die numerische Simulation wurde zur Prognose der Umsatzsteigerung bzw. Katalysatoreinsparung anhand betriebsnaher Einsatzparameter für verschiedene Motortypen (NFZ-Diesel, Schiffsdiesel und Gasturbine) eingesetzt. In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Messfelder definiert, die die spezifischen Abgaskenngrößen bzw. experimentellen Betriebsbedingungen repräsentieren. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Simulation analysiert und mit den vorliegenden experimentellen Daten verglichen. Die Simulationen wurden dabei ohne vorherige Kenntnis der experimentellen Ergebnisse, nur basierend auf den Betriebsbedingungen, durchgeführt.

### 6.6.1 Modellvalidierung

Das verwendete Modell wurde zunächst anhand experimenteller Daten, die von der Universität Leipzig zur Verfügung gestellt wurden, bei einem Druck von  $p = 100$  kPa validiert. Die Tabelle 6.10 fasst die vorgegebenen Probenparameter des VWT Katalysators und die Reaktionsbedingungen für die Überprüfung zusammen.

Tabelle 6.10: Probenparameter (VWT) und Messbedingungen der Validierung

Probenparameter		Experiment	
cpsi	300	GHSV <sub>NTP</sub>	50000 1/h
Kanaldurchmesser	1,24 mm	Temperatur	473, 573, 723 K
Kanallänge	21 cm	Druck	100 kPa
Washcoatdicke	100 $\mu$ m	NO	1000 ppm
Porosität	74 %	NH <sub>3</sub> /NO	0,75 / 1,25
Porendurchmesser	12 nm	H <sub>2</sub> O	6 %
Massenfluss	2,73 kg/h	O <sub>2</sub>	16 %

## Pre-Turbo SCR

Die Ergebnisse von Simulation und Experiment sind über den gesamten Messbereich in guter Übereinstimmung (siehe Tabelle 6.11). Dabei wurden verschiedene  $\alpha$ -Variationen bei einer NO-Konzentration von 1000 ppm untersucht. Der Parameter  $\alpha$  beschreibt das molare Verhältnis der Konzentrationen von Ammoniak und Stickoxid:

$$\alpha = \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NO}}} \quad (\text{Gl. 6.36})$$

Mit steigender Temperatur steigen die Umsätze von NO und Ammoniak bis nahezu Vollumsatz erreicht wird. Der leicht sinkende NO-Umsatz von 573 K zu 723 K bei  $\alpha = 0,75$  wird durch die Ammoniakoxidations-Reaktion verursacht, da nicht mehr genug Reduktionsmittel für die Standard SCR Reaktion zur Verfügung steht.

Bei  $\alpha = 1,25$  kann bereits bei 573 K nahezu sämtliches Stickstoffmonoxid reduziert werden. Bei 723 K werden schließlich sowohl  $\text{NH}_3$  als auch NO vollständig umgesetzt. Durch den großen Ammoniaküberschuss gibt es keine feststellbaren Auswirkungen der konkurrierenden Oxidationsreaktion des Reduktionsmittels.

Tabelle 6.11: Vergleich der NO- und  $\text{NH}_3$ -Umsätze von Experiment und Simulation (p=100 kPa)

$\alpha = 0,75$	NH <sub>3</sub> = 794 ppm		NO = 1044 ppm	
Temperatur [K]	Umsatz [%]			
	Sim	Exp	Sim	Exp
473	67,7	66,3	51,1	45,8
573	100,0	99,5	77,6	73,7
723	100,0	99,6	68,6	71,1
$\alpha = 1,25$	NH <sub>3</sub> = 1352 ppm		NO = 1049 ppm	
Temperatur [K]	Umsatz [%]			
	Sim	Exp	Sim	Exp
473	38,1	39,3	48,7	43,5
573	76,3	82,3	95,9	95,6
723	92,5	93,3	96,9	99,1

### 6.6.2 Messfeld I

Das Messfeld I (siehe Tabelle 6.12) definiert die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Betriebszustände und Abgaseigenschaften von Dieselmotoren in LKWs und Schiffen sowie einer Gasturbine. Es wurden drei Druckstufen untersucht, um einen Vergleich zwischen Post- und Pre-Turbo Anordnung ziehen zu können. Außerdem kann dadurch die Entwicklung des Umsatzes bei steigendem Druck und konstanter Temperatur verfolgt werden. Entsprechendes gilt für die Temperatur, denn die verschiedenen Stufen bilden zum einen die Abgastemperatur der verschiedenen Motortypen ab und zum anderen können Effekte durch die Variation des Druckes bei konstanter Temperatur sichtbar gemacht werden. Die gewählten Raumgeschwindigkeiten ( $GHSV_{NTP}$ ) repräsentieren ebenfalls die verschiedenen Motortypen, aber gleichzeitig auch die verschiedenen Lastzustände. Bei der Gemischzusammensetzung wird zum einen die Höhe der  $NO_X$ -Konzentration variiert und zum anderen das weitaus wichtigere Verhältnis von  $NO_2$  zu  $NO_X$ . Erhöht man den Stickstoffdioxid-Anteil im  $NO_X$  läuft die wesentlich schnellere Fast SCR Reaktion ab und der Umsatz steigt. Das Maximum wird beim äquimolaren Verhältnis erreicht. Bei Gasturbinen ist, laut Angaben der Projektpartner der FVV, mit einem Überschuss an  $NO_2$  im Abgas zu rechnen, so dass auch ein Verhältnis  $c(NO_2)/c(NO_X) = 0,7$  bei der Simulation betrachtet wird.

Tabelle 6.12: Messfeld I

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Druck	100 / 300 / 500 kPa	$c(H_2O)$	10 Vol.-%
Temperatur	473 / 573 / 723 K	$c(O_2)$	10 Vol.-%
$GHSV_{NTP}$	40000 / 75000 / 100000 $h^{-1}$	$c(NO_X)$	150 / 1500 ppm
			0,0
$\alpha$	1	$c(NO_2)/c(NO_X)$	0,5
			0,7

Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse der Simulationen von Messfeld I mit den Probenparametern aus Tabelle 6.4 für die Katalysatoren mit 300 cpsi und 25 cpsi sowie einer Katalysatorlänge von 20 cm.

## Pre-Turbo SCR

Tabelle 6.13: Simulationsergebnisse für 300 cpsi, NO<sub>x</sub>-Konzentration=150 ppm (Messfeld I)

Druck [kPa]	NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub>	Temperatur [K]	Massenstrom [kg/h]	GHSV [1/h]	Umsatz NH <sub>3</sub> [%]	Umsatz NO [%]	Umsatz NO <sub>2</sub> [%]	Umsatz NO <sub>x</sub> [%]
100	0.0	473	2.1	64552	66,0	68,6	0,0	68,6
			3.9	121036	45,3	45,1	0,0	45,1
			5.2	161381	36,1	35,9	0,0	35,9
		573	2.1	78200	90,2	93,7	0,0	93,7
			3.9	146625	80,1	78,7	0,0	78,7
			5.2	195500	71,1	69,2	0,0	69,2
		723	2.1	98671	100,0	67,7	0,0	66,4
			3.9	185008	92,2	63,1	0,0	62,8
			5.2	246678	82,2	57,4	0,0	57,2
	0.5	473	2.1	64552	58,8	70,1	99,7	84,9
			3.9	121036	48,2	46,8	98,5	72,7
			5.2	161381	43,3	37,5	96,5	67,0
		573	2.1	78200	85,6	94,2	97,8	96,0
			3.9	146625	76,1	79,2	89,6	84,4
			5.2	195500	68,5	69,6	82,4	76,0
		723	2.1	98671	100,0	49,1	91,0	70,1
			3.9	185008	98,9	48,0	91,0	69,5
			5.2	246678	95,2	45,4	88,9	67,2
	0.7	473	2.1	64552	55,7	70,7	99,7	91,0
			3.9	121036	49,1	47,5	98,4	83,2
			5.2	161381	45,8	38,2	96,4	78,9
		573	2.1	78200	83,2	94,4	97,9	96,8
			3.9	146625	74,3	79,4	89,6	86,5
			5.2	195500	67,3	69,8	82,3	78,5
723		2.1	98671	100,0	41,1	84,6	71,6	
		3.9	185008	99,7	40,6	84,8	71,5	
		5.2	246678	98,0	39,1	83,8	70,4	
300	0.0	473	2.1	21707	91,4	95,9	0,0	95,9
			3.9	40700	80,6	80,1	0,0	80,1
			5.2	54267	70,3	69,2	0,0	69,2
		573	2.1	26296	97,1	99,9	0,0	99,9
			3.9	49305	96,7	97,9	0,0	97,8
			5.2	65740	95,2	94,8	0,0	94,8
		723	2.1	33180	100,0	77,6	0,0	76,4
			3.9	62212	100,0	77,6	0,0	76,4
			5.2	82949	99,9	77,5	0,0	76,4
	0.5	473	2.1	21707	75,0	96,5	99,9	98,2
			3.9	40700	67,3	82,2	99,7	91,0
			5.2	54267	61,9	72,1	99,3	85,7
		573	2.1	26296	94,3	99,9	99,9	99,9
			3.9	49305	92,3	98,3	99,0	98,6
			5.2	65740	89,9	95,5	97,6	96,5
		723	2.1	33180	100,0	59,8	90,9	75,4
			3.9	62212	100,0	59,8	90,9	75,4
			5.2	82949	100,0	59,8	91,0	75,4
	0.7	473	2.1	21707	66,1	96,6	99,9	98,9
			3.9	40700	61,2	83,0	99,7	94,7
			5.2	54267	58,0	73,2	99,3	91,5
		573	2.1	26296	92,4	99,9	99,9	99,9
			3.9	49305	89,5	98,4	99,0	98,8
			5.2	65740	87,0	95,6	97,6	97,0
723		2.1	33180	100,0	51,6	85,7	75,5	
		3.9	62212	100,0	51,6	85,7	75,5	
		5.2	82949	100,0	51,6	85,7	75,5	
500	0.0	473	2.1	13047	94,6	99,3	0,0	99,3
			3.9	24463	91,3	91,9	0,0	91,9
			5.2	32617	84,0	83,8	0,0	83,8
		573	2.1	15805	98,5	100,0	0,0	100,0
			3.9	29635	98,3	99,6	0,0	99,6
			5.2	39513	98,0	98,5	0,0	98,5
		723	2.1	19943	100,0	80,9	0,0	79,5
			3.9	37393	100,0	80,9	0,0	79,5
			5.2	49857	100,0	80,9	0,0	79,5
	0.5	473	2.1	13047	76,6	99,4	100,0	99,7
			3.9	24463	73,0	93,1	99,8	96,5
			5.2	32617	69,2	86,1	99,6	92,8
		573	2.1	15805	96,4	100,0	100,0	100,0
			3.9	29635	95,0	99,7	99,7	99,7
			5.2	39513	93,7	98,9	99,1	99,0
		723	2.1	19943	100,0	64,7	90,0	77,4
			3.9	37393	100,0	64,8	90,1	77,4
			5.2	49857	100,0	64,8	90,0	77,4
	0.7	473	2.1	13047	67,1	99,5	100,0	99,8
			3.9	24463	64,7	93,6	99,8	97,9
			5.2	32617	62,4	86,9	99,6	95,8
		573	2.1	15805	95,3	100,0	100,0	100,0
			3.9	29635	92,6	99,8	99,7	99,7
			5.2	39513	90,8	99,0	99,1	99,1
723		2.1	19943	100,0	57,5	85,5	77,1	
		3.9	37393	100,0	57,5	85,5	77,1	
		5.2	49857	100,0	57,5	85,5	77,1	

## Pre-Turbo SCR

Tabelle 6.14: Simulationsergebnisse für 300 cpsi, NO<sub>x</sub>-Konzentration=1500 ppm (Messfeld I)

Druck [kPa]	NO2/NOx	Temperatur [K]	Massenstrom [kg/h]	GHSV [1/h]	Umsatz NH3 [%]	Umsatz NO [%]	Umsatz NO2 [%]	Umsatz NOx [%]
100	0.0	473	2.1	64552	43,91	44,15	0,00	44,15
			3.9	121036	23,27	23,36	0,00	23,36
			5.2	161381	17,30	17,37	0,00	17,37
		573	2.1	78200	96,57	95,37	0,00	95,37
			3.9	146625	79,66	78,87	0,00	78,87
			5.2	195500	67,84	67,24	0,00	67,24
		723	2.1	98671	99,98	90,44	0,00	90,17
			3.9	185008	93,37	85,50	0,00	85,47
			5.2	246678	86,40	79,86	0,00	79,83
	0.5	473	2.1	64552	56,02	59,90	99,79	79,85
			3.9	121036	43,27	35,03	99,05	67,04
			5.2	161381	38,72	26,69	97,73	62,21
		573	2.1	78200	93,58	96,34	99,06	97,70
			3.9	146625	83,56	82,15	94,26	88,20
			5.2	195500	75,80	71,79	89,17	80,48
		723	2.1	98671	100,00	65,18	97,81	81,50
			3.9	185008	99,86	65,01	98,05	81,53
			5.2	246678	98,35	63,24	97,39	80,32
	0.7	473	2.1	64552	56,33	66,23	99,76	89,70
			3.9	121036	48,31	41,06	98,83	81,50
			5.2	161381	44,90	31,84	97,21	77,60
		573	2.1	78200	92,05	96,67	98,97	98,28
			3.9	146625	83,71	83,37	93,45	90,43
			5.2	195500	76,85	73,53	87,76	83,49
		723	2.1	98671	100,00	49,46	91,76	79,07
			3.9	185008	99,99	49,53	91,78	79,10
			5.2	246678	99,77	49,16	91,80	79,01
300	0.0	473	2.1	21707	70,87	70,76	0,00	70,76
			3.9	40700	36,59	36,55	0,00	36,55
			5.2	54267	26,69	26,83	0,00	26,82
		573	2.1	26296	99,94	99,81	0,00	99,81
			3.9	49305	99,08	98,04	0,00	98,04
			5.2	65740	95,62	94,60	0,00	94,60
		723	2.1	33180	100,00	93,30	0,00	92,98
			3.9	62212	100,00	93,30	0,00	92,99
			5.2	82949	99,95	93,26	0,00	92,99
	0.5	473	2.1	21707	71,83	90,76	99,95	95,35
			3.9	40700	56,96	61,23	99,81	80,52
			5.2	54267	49,98	47,61	99,55	73,58
		573	2.1	26296	98,50	99,98	99,97	99,98
			3.9	49305	96,98	98,80	99,60	99,20
			5.2	65740	95,06	96,21	98,92	97,56
		723	2.1	33180	100,00	70,45	95,71	83,08
			3.9	62212	100,00	70,46	95,72	83,09
			5.2	82949	99,99	70,45	95,73	83,09
	0.7	473	2.1	21707	65,55	94,67	99,94	98,36
			3.9	40700	58,55	72,46	99,78	91,58
			5.2	54267	54,39	59,25	99,48	87,41
		573	2.1	26296	97,37	99,98	99,98	99,98
			3.9	49305	95,87	98,98	99,56	99,38
			5.2	65740	94,30	96,71	98,73	98,13
		723	2.1	33180	100,00	57,38	90,17	80,33
			3.9	62212	100,00	57,39	90,17	80,34
			5.2	82949	99,99	57,37	90,18	80,34
500	0.0	473	2.1	13047	83,73	83,60	0,00	83,60
			3.9	24463	42,84	42,77	0,00	42,77
			5.2	32617	31,09	31,05	0,00	31,05
		573	2.1	15805	99,99	99,93	0,00	99,93
			3.9	29635	99,93	99,33	0,00	99,33
			5.2	39513	99,29	98,40	0,00	98,40
		723	2.1	19943	100,00	94,06	0,00	93,66
			3.9	37393	100,00	94,07	0,00	93,66
			5.2	49857	99,99	94,06	0,00	93,66
	0.5	473	2.1	13047	75,73	97,75	99,97	98,86
			3.9	24463	63,75	74,28	99,89	87,08
			5.2	32617	55,75	58,60	99,73	79,17
		573	2.1	15805	99,53	100,00	100,00	100,00
			3.9	29635	98,79	99,82	99,88	99,85
			5.2	39513	98,00	99,10	99,59	99,35
		723	2.1	19943	100,00	72,91	94,83	83,87
			3.9	37393	100,00	72,90	94,85	83,88
			5.2	49857	99,99	72,90	94,83	83,87
	0.7	473	2.1	13047	67,34	99,01	99,97	99,68
			3.9	24463	62,95	85,76	99,87	95,64
			5.2	32617	58,92	73,05	99,69	91,70
		573	2.1	15805	98,98	100,00	100,00	100,00
			3.9	29635	97,92	99,86	99,87	99,87
			5.2	39513	97,16	99,25	99,55	99,46
		723	2.1	19943	100,00	61,74	89,24	80,99
			3.9	37393	100,00	61,74	89,24	80,99
			5.2	49857	100,00	61,73	89,25	81,00

## Pre-Turbo SCR

Tabelle 6.15: Simulationsergebnisse für 25 cpsi, NO<sub>x</sub>-Konzentration=150 ppm (Messfeld I)

Druck [kPa]	NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub>	Temperatur [K]	Massenstrom [kg/h]	GHSV [1/h]	Umsatz NH <sub>3</sub> [%]	Umsatz NO [%]	Umsatz NO <sub>2</sub> [%]	Umsatz NO <sub>x</sub> [%]	
100	0,0	473	2,1	64552	20,22	20,12	0,00	20,11	
			3,9	121036	11,35	11,28	0,00	11,28	
			5,2	161381	8,65	8,61	0,00	8,60	
		573	2,1	78200	42,93	41,68	0,00	41,67	
			3,9	146625	26,25	25,52	0,00	25,51	
			5,2	195500	20,64	20,08	0,00	20,07	
		723	2,1	98671	49,90	35,61	0,00	35,48	
			3,9	185008	30,76	22,50	0,00	22,42	
			5,2	246678	24,27	17,91	0,00	17,84	
		0,5	473	2,1	64552	27,73	20,98	67,54	44,26
				3,9	121036	18,27	11,84	48,21	30,03
				5,2	161381	14,91	9,05	40,58	24,82
	573		2,1	78200	41,99	41,88	51,31	46,60	
			3,9	146625	26,39	25,69	33,16	29,42	
			5,2	195500	21,00	20,23	26,69	23,46	
	723		2,1	98671	65,60	29,62	63,84	46,73	
			3,9	185008	44,57	18,96	45,43	32,20	
			5,2	246678	36,61	15,17	37,99	26,58	
	0,7		473	2,1	64552	30,41	21,35	67,15	53,41
				3,9	121036	20,76	12,08	47,83	37,10
				5,2	161381	17,18	9,25	40,23	30,93
		573	2,1	78200	41,47	41,98	51,09	48,36	
			3,9	146625	26,31	25,77	32,96	30,81	
			5,2	195500	21,02	20,30	26,52	24,65	
723		2,1	98671	70,68	26,93	61,05	50,81		
		3,9	185008	49,20	17,49	43,50	35,70		
		5,2	246678	40,78	14,06	36,39	29,69		
300		0,0	473	2,1	21707	42,10	41,40	0,00	41,39
				3,9	40700	25,01	24,69	0,00	24,69
				5,2	54267	19,50	19,22	0,00	19,22
	573		2,1	26296	69,78	68,20	0,00	68,19	
			3,9	49305	48,62	47,53	0,00	47,53	
			5,2	65740	40,15	39,29	0,00	39,28	
	723		2,1	33180	79,20	61,25	0,00	61,11	
			3,9	62212	57,30	45,47	0,00	45,39	
			5,2	82949	48,06	38,54	0,00	38,48	
	0,5		473	2,1	21707	41,58	43,44	76,74	60,09
				3,9	40700	28,32	26,43	58,46	42,44
				5,2	54267	23,49	20,75	50,76	35,75
		573	2,1	26296	64,87	68,75	71,87	70,31	
			3,9	49305	45,90	47,92	52,19	50,05	
			5,2	65740	38,33	39,63	44,16	41,89	
		723	2,1	33180	83,89	49,85	76,85	63,35	
			3,9	62212	64,45	37,08	60,65	48,86	
			5,2	82949	55,61	31,47	53,06	42,26	
		0,7	473	2,1	21707	40,91	44,29	76,38	66,75
				3,9	40700	29,14	27,18	58,06	48,79
				5,2	54267	24,61	21,41	50,37	41,68
	573		2,1	26296	62,66	68,93	71,69	70,86	
			3,9	49305	44,60	48,09	51,94	50,78	
			5,2	65740	37,39	39,79	43,89	42,66	
723	2,1		33180	84,99	44,06	73,30	64,53		
	3,9		62212	66,42	32,76	57,84	50,32		
	5,2		82949	57,79	27,86	50,59	43,77		
500	0,0		473	2,1	13047	53,58	53,15	0,00	53,14
				3,9	24463	33,38	33,11	0,00	33,11
				5,2	32617	26,41	26,15	0,00	26,14
		573	2,1	15805	77,50	76,46	0,00	76,45	
			3,9	29635	57,46	56,36	0,00	56,35	
			5,2	39513	48,67	47,73	0,00	47,73	
		723	2,1	19943	84,87	67,65	0,00	67,47	
			3,9	37393	65,33	53,19	0,00	53,11	
			5,2	49857	56,30	46,25	0,00	46,19	
		0,5	473	2,1	13047	48,12	55,34	78,74	67,04
				3,9	24463	33,50	35,42	60,91	48,16
				5,2	32617	27,96	28,30	53,30	40,80
	573		2,1	15805	72,00	77,32	77,22	77,27	
			3,9	29635	53,28	56,95	58,21	57,58	
			5,2	39513	45,39	48,21	50,10	49,15	
	723		2,1	19943	86,38	56,05	78,82	67,44	
			3,9	37393	68,62	43,40	63,58	53,49	
			5,2	49857	60,19	37,64	56,22	46,93	
	0,7		473	2,1	13047	45,34	56,21	78,41	71,75
				3,9	24463	32,85	36,37	60,54	53,29
				5,2	32617	27,94	29,21	52,93	45,81
		573	2,1	15805	69,28	77,49	77,09	77,21	
			3,9	29635	51,35	57,13	57,99	57,73	
			5,2	39513	43,85	48,39	49,87	49,42	
723		2,1	19943	86,69	50,37	75,24	67,78		
		3,9	37393	69,38	38,37	60,68	53,99		
		5,2	49857	61,14	33,15	53,62	47,48		

## Pre-Turbo SCR

Tabelle 6.16: Simulationsergebnisse für 25 cpsi, NO<sub>x</sub>-Konzentration=1500 ppm (Messfeld I)

Druck [kPa]	NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub>	Temperatur [K]	Massenstrom [kg/h]	GHSV [1/h]	Umsatz NH <sub>3</sub> [%]	Umsatz NO [%]	Umsatz NO <sub>2</sub> [%]	Umsatz NO <sub>x</sub> [%]	
100	0,0	473	2,1	64552	10,33	10,35	0,00	10,35	
			3,9	121036	5,49	5,49	0,00	5,49	
			5,2	161381	4,12	4,11	0,00	4,11	
		573	2,1	78200	39,04	38,72	0,00	38,71	
			3,9	146625	22,54	22,37	0,00	22,37	
			5,2	195500	17,32	17,19	0,00	17,19	
		723	2,1	98671	56,82	53,11	0,00	53,09	
			3,9	185008	37,13	35,02	0,00	35,01	
			5,2	246678	29,91	28,30	0,00	28,28	
		0,5	473	2,1	64552	25,87	15,05	70,70	42,87
				3,9	121036	17,42	8,11	51,57	29,84
				5,2	161381	14,41	6,10	43,86	24,98
	573		2,1	78200	47,42	42,55	58,50	50,52	
			3,9	146625	30,17	25,35	39,46	32,41	
			5,2	195500	24,14	19,70	32,35	26,02	
	723		2,1	98671	72,99	43,12	75,83	59,48	
			3,9	185008	52,25	28,30	56,68	42,49	
			5,2	246678	43,84	22,83	48,38	35,61	
	0,7		473	2,1	64552	30,43	17,65	69,16	53,71
				3,9	121036	21,02	9,63	49,94	37,85
				5,2	161381	17,52	7,27	42,27	31,77
		573	2,1	78200	48,61	44,14	56,71	52,94	
			3,9	146625	31,39	26,69	37,74	34,43	
			5,2	195500	25,25	20,86	30,75	27,78	
723		2,1	98671	77,81	37,17	72,04	61,58		
		3,9	185008	56,88	24,80	53,55	44,93		
		5,2	246678	48,09	20,12	45,59	37,95		
300		0,0	473	2,1	21707	16,59	16,63	0,00	16,63
				3,9	40700	8,67	8,68	0,00	8,68
				5,2	54267	6,45	6,46	0,00	6,46
	573		2,1	26296	65,44	64,86	0,00	64,86	
			3,9	49305	41,72	41,37	0,00	41,37	
			5,2	65740	32,97	32,69	0,00	32,69	
	723		2,1	33180	80,38	75,52	0,00	75,50	
			3,9	62212	59,99	56,92	0,00	56,91	
			5,2	82949	51,02	48,57	0,00	48,56	
	0,5		473	2,1	21707	34,47	27,85	78,32	53,08
				3,9	40700	23,34	15,13	60,31	37,72
				5,2	54267	19,45	11,40	52,65	32,02
		573	2,1	26296	70,24	68,76	76,30	72,53	
			3,9	49305	50,06	46,32	57,54	51,93	
			5,2	65740	41,90	37,54	49,58	43,56	
		723	2,1	33180	85,56	60,42	82,54	71,48	
			3,9	62212	67,05	45,61	66,12	55,86	
			5,2	82949	58,43	38,96	58,27	48,61	
		0,7	473	2,1	21707	38,81	34,34	77,62	64,63
				3,9	40700	27,60	19,36	59,50	47,46
				5,2	54267	23,40	14,76	51,83	40,71
	573		2,1	26296	70,26	70,19	75,16	73,67	
			3,9	49305	50,96	48,25	55,95	53,64	
			5,2	65740	43,06	39,51	47,92	45,39	
723	2,1		33180	86,36	50,71	78,38	70,08		
	3,9		62212	68,53	38,29	62,61	55,31		
	5,2		82949	60,10	32,77	55,08	48,39		
500	0,0		473	2,1	13047	19,64	19,66	0,00	19,66
				3,9	24463	10,13	10,14	0,00	10,14
				5,2	32617	7,52	7,52	0,00	7,52
		573	2,1	15805	75,30	74,62	0,00	74,61	
			3,9	29635	51,53	51,08	0,00	51,08	
			5,2	39513	41,67	41,31	0,00	41,31	
		723	2,1	19943	85,19	80,32	0,00	80,30	
			3,9	37393	66,41	63,18	0,00	63,17	
			5,2	49857	57,63	54,99	0,00	54,98	
		0,5	473	2,1	13047	38,66	35,10	79,81	57,45
				3,9	24463	25,90	19,08	62,13	40,60
				5,2	32617	21,51	14,36	54,53	34,44
	573		2,1	15805	76,97	77,34	80,12	78,73	
			3,9	29635	57,36	55,53	62,09	58,81	
			5,2	39513	48,91	46,17	54,22	50,20	
	723		2,1	19943	87,13	64,08	83,26	73,67	
			3,9	37393	69,82	50,10	67,55	58,83	
			5,2	49857	61,53	43,60	59,92	51,76	
	0,7		473	2,1	13047	42,51	43,84	79,32	68,68
				3,9	24463	30,26	25,20	61,59	50,67
				5,2	32617	25,66	19,30	53,98	43,58
		573	2,1	15805	76,36	78,31	79,40	79,07	
			3,9	29635	57,60	57,15	60,92	59,78	
			5,2	39513	49,53	47,98	52,92	51,44	
723		2,1	19943	87,31	54,92	78,99	71,77		
		3,9	37393	70,33	42,22	64,03	57,49		
		5,2	49857	62,18	36,61	56,72	50,69		

## Pre-Turbo SCR

Im Folgenden werden drei Beispiele der bisherigen Simulationen diskutiert (siehe Tabelle 6.17), die repräsentativ für die Pre- und Post-Turbo Systeme der einzelnen Motortypen stehen. Dabei soll der Einfluss des Druckes beschrieben und das quantitative Einsparpotential bei der Katalysatorlänge gezeigt werden. In einem realen System kommt zur Druckerhöhung auch noch eine Temperaturerhöhung hinzu, so dass die notwendige Katalysatorgröße weiter verringert werden könnte. An dieser Stelle soll nur auf den Druck als veränderlichen Parameter eingegangen werden, damit die sich überlagernden Auswirkungen von Druck und Temperatur auf den Umsatz eindeutig zugeordnet werden können. Als Referenzwert wird für diese Analyse ein  $\text{NO}_x$ -Umsatz von 50% definiert.

Tabelle 6.17: Betriebsbedingungen für die Simulation verschiedener realer Anwendungen

Parameter	LKW		Schiff		Gasturbine	
$\text{NO}_x$ -Umsatz [%]	50		50		50	
cpsi	300		25		300	
Konzentration [ppm]	1500		1500		1500	
Massenfluss [kg/h]	3,9		2,1		5,2	
$\text{NO}_2/\text{NO}_x$	0,5		0,0		0,7	
Temperatur [K]	573		573		573	
Druck [kPa]	100	500	100	500	100	500
GHSV [1/h]	146625	29635	78200	15805	195500	39513

Die Abbildung 6.5 zeigt, als repräsentatives Beispiel für einen Dieselmotor aus einem LKW, die Konzentrationsverläufe und Strömungsgeschwindigkeitsprofile innerhalb eines Kanals für zwei verschiedene Druckniveaus. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Stickoxide in der Abgaszusammensetzung durch entsprechende Katalysatoren (DOC) auf ein äquimolares Verhältnis gebracht werden. Bei Normaldruck begrenzt hauptsächlich die Kinetik der Reaktionen den Umsatz, weil die Diffusion schnell ist. Unter Druck wird die Strömungsgeschwindigkeit im Kanal signifikant reduziert, so dass in Folge die Umsätze steigen und die Konzentrationsprofile steiler werden. Die theoretischen Grundlagen hierzu sind in Kapitel 6.4.3 diskutiert worden.

Die Konzentrationsprofile zeigen, dass der  $\text{NO}_x$ -Umsatz von 50% bei 100 kPa nach ca. 8 cm erreicht wird, wohingegen bei 500 kPa der gleiche Umsatz bereits nach 2 cm erreicht werden



## Pre-Turbo SCR

kann. Für eine Pre-Turbo Anwendung bedeutet dies, dass bei gegebenen Bedingungen der Katalysator um ca. 75% gekürzt werden könnte.

Bei einem Druck von 100 kPa sind die radialen Gradienten der Konzentration in den Kanälen nur schwach ausgeprägt, weil die Massentransportlimitierung bei kleinem Durchmesser nur eine geringfügige Rolle spielt. Die Druckerhöhung auf 500 kPa vergrößert den Einfluss des Stofftransports, weil der Diffusionskoeffizient entsprechend abfällt. Die radialen Gradienten in Abbildung 6.5 sind deshalb im Vergleich zu 100 kPa stärker ausgeprägt.

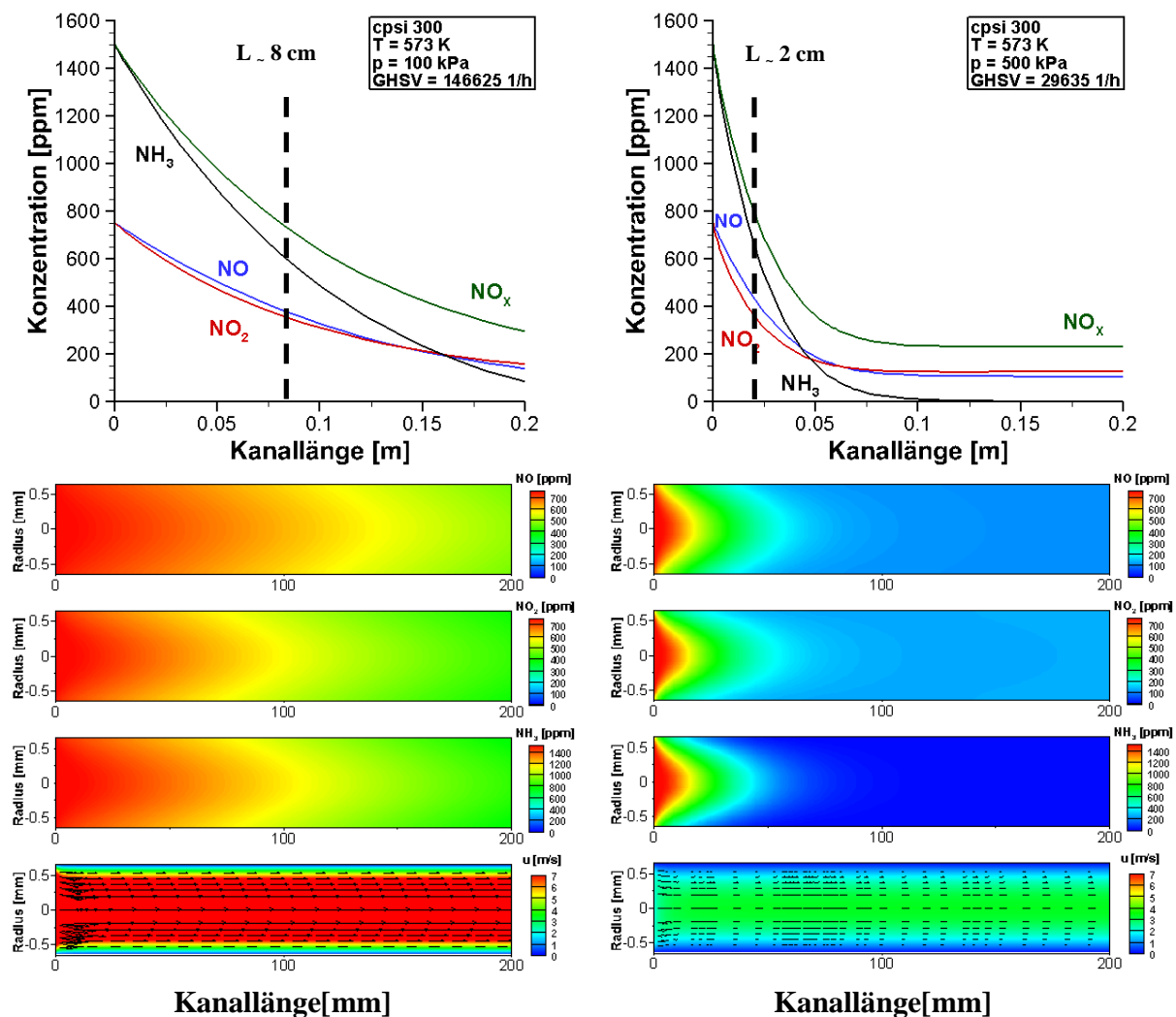


Abbildung 6.5: Konzentrations- und Geschwindigkeitsprofile innerhalb eines Kanals für zwei verschiedenen Druckniveaus (LKW) (siehe Tabelle 6.17)

## Pre-Turbo SCR

Stellvertretend für die Schiffsdieselmotoren unterscheidet sich das zweite Beispiel vom LKW sowohl in der Abgaszusammensetzung als auch bei der Strömungsgeschwindigkeit der Abgase. Bei diesen Motoren werden die Rohabgase vor dem Eintritt in den SCR Katalysator nicht vorbehandelt, so dass nahezu ausschließlich Stickstoffmonoxid als relevante Komponente betrachtet wird. Es kommen Katalysatoren mit kleiner Zelldichte (25 cpsi) zum Einsatz, weil die Abgasmenge sehr groß und Schwefel im Treibstoff gebunden ist. Durch die großen Kanäle wird der Gegendruck durch die Abgasnachbehandlung verringert und dem Einfluss von schwefelbedingten Ablagerungen entgegengewirkt.

Die Abbildung 6.6 zeigt deutlich die Auswirkungen des vergrößerten Kanaldurchmessers, denn der Effekt der Massentransportlimitierung begrenzt jetzt in viel stärkerem Maße, zusätzlich zur Kinetik, den  $\text{NO}_x$ -Umsatz. Bei einem Druck von 100 kPa werden die geforderten 50% Umsatz nach ca. 16 cm erreicht. Wird das System unter Druck gesetzt, so zeigt sich ein substantieller Anstieg der Umsätze. Die Umsatzgrenze wird bereits nach ungefähr 7 cm überschritten. Die radialen Gradienten der Konzentration sind im Vergleich zu den kleinen Kanälen der Probe mit 300 cpsi deutlich ausgeprägter, weil der Einfluss der Diffusion steigt. Die Umsatzsteigerung durch den Druck fällt bei den großen Kanälen der Probe mit 25 cpsi deshalb geringer aus. Entsprechend den Betrachtungen für den LKW-Diesel steigt durch die Druckerhöhung der Einfluss der Stofftransportlimitierung. Die Konzentrationsgradienten im Kanal werden ebenfalls größer. Dies hat zur Folge, dass die potenzielle Kürzung der Katalysatoren bei einem großen Kanaldurchmesser geringer ausfällt. Im hier gezeigten Beispiel sind durch die Pre-Turbo Technologie trotzdem Einsparungen im Bereich von 60% möglich.

## Pre-Turbo SCR

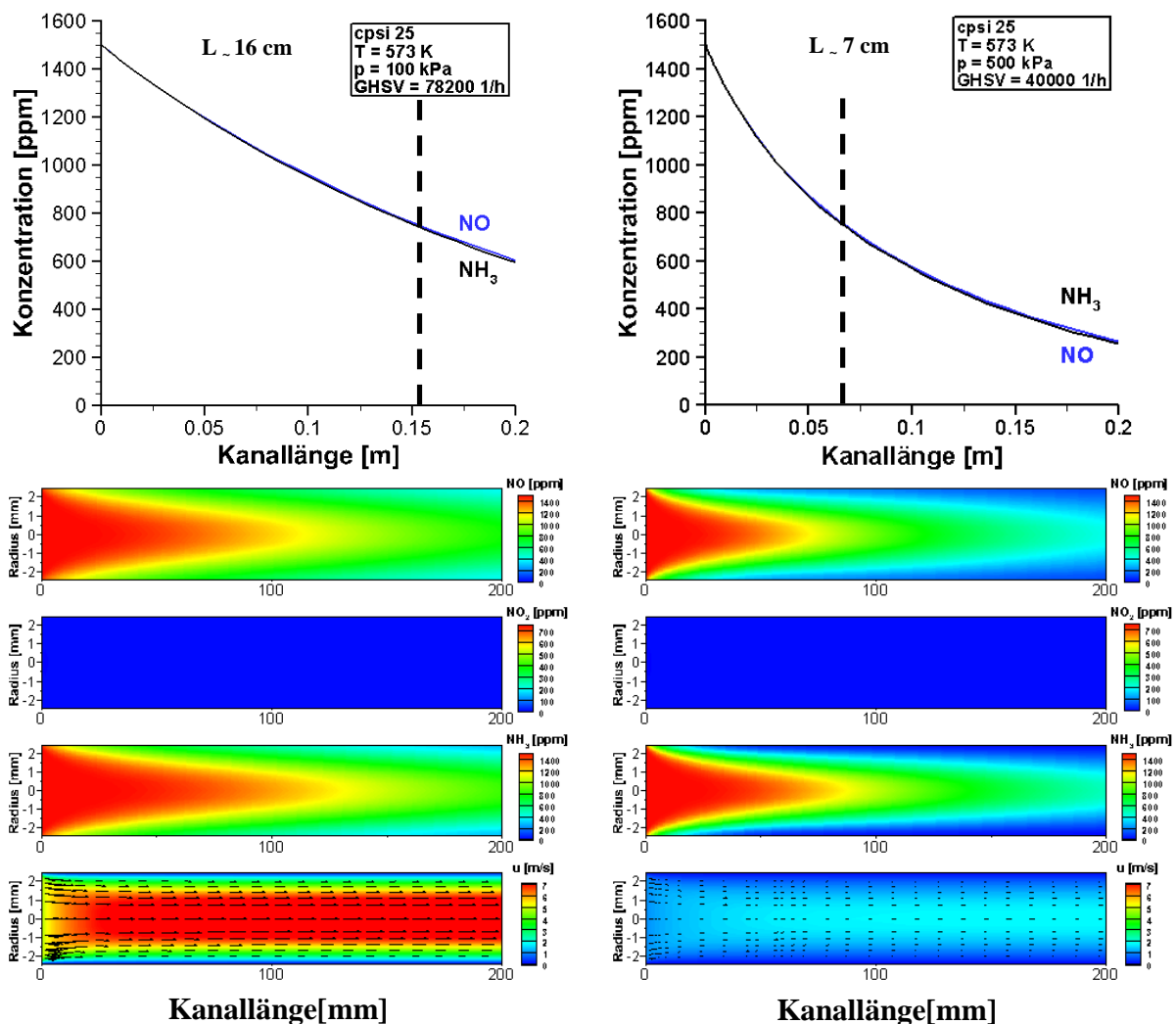


Abbildung 6.6: Konzentrations- und Geschwindigkeitsprofile innerhalb eines Kanals für zwei verschiedenen Druckniveaus (Schiff) (siehe Tabelle 6.17)

Als drittes Beispiel zeigt Abbildung 5.6 das Einsparpotential für eine Gasturbine. Charakteristisch für das Abgas sind große Raumgeschwindigkeiten und eine hohe  $\text{NO}_2$  Konzentration. Die Massentransportlimitierung ist wiederum aufgrund der kleinen Kanäle nur von untergeordneter Bedeutung, wie die Kanalprofile mit geringfügigen, radialen Gradienten in der Konzentration zeigen. Entsprechend den bisherigen Betrachtungen steigt die Bedeutung der Stofftransportlimitierung bei Druckerhöhung. Trotz der hohen GHSV liegt der  $\text{NO}_x$ -Umsatz auf vergleichbarem Niveau mit dem Ergebnis für den LKW. Die Ursache ist vor allem in der direkten  $\text{NO}_2$  SCR Reaktion zu sehen. Im Ergebnis zeigt sich, dass der geforderte 50%ige  $\text{NO}_x$ -Umsatz für Normal-

## Pre-Turbo SCR

druck (100 kPa) nach annähernd 11 cm erreicht wird. Die Ausnutzung von Druck (500 kPa) in einer Pre-Turbo Anwendung verspricht eine Reduktion der benötigten Katalysatorlänge um 70% auf 3 cm.

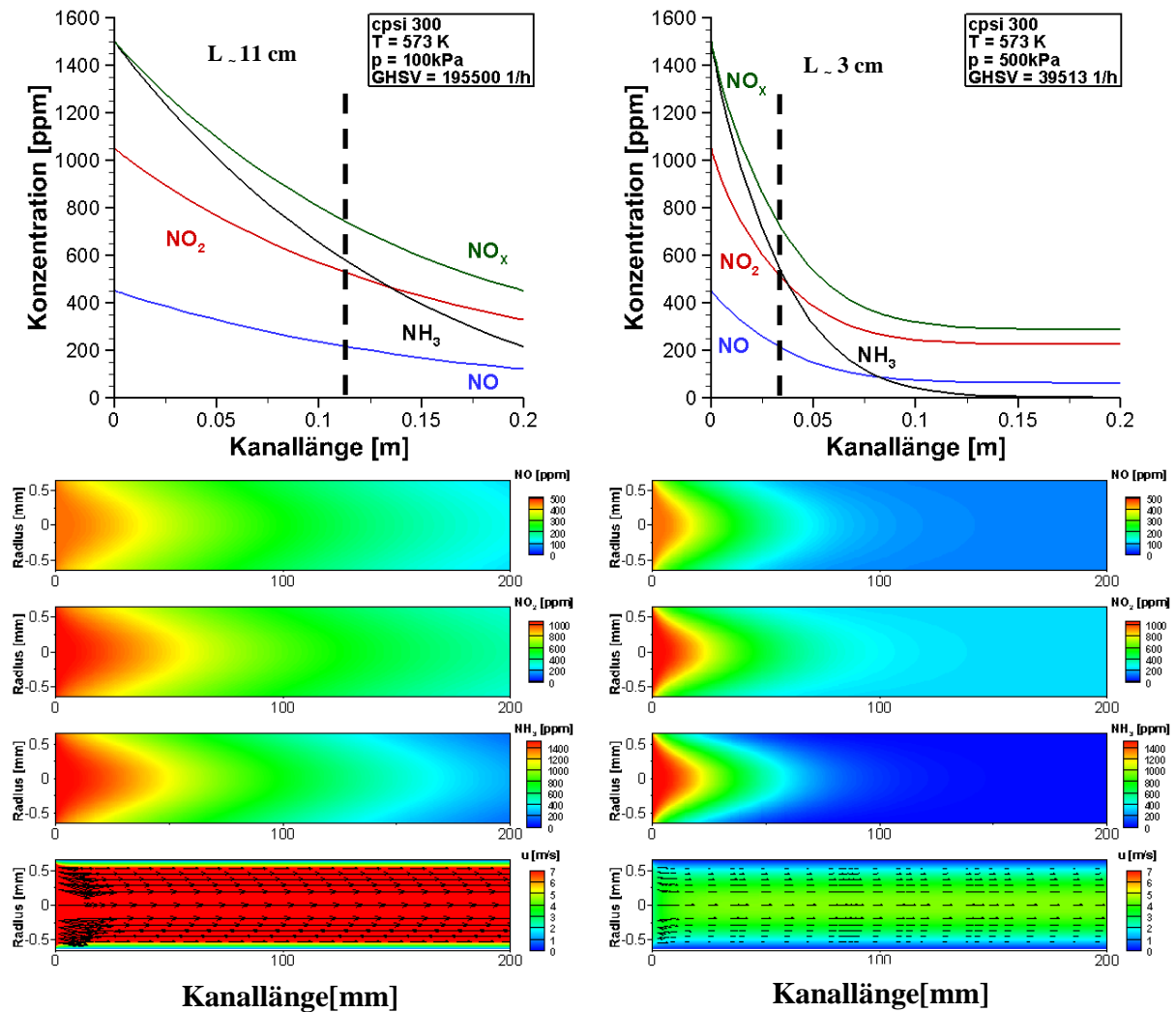


Abbildung 6.7: Konzentrations- und Geschwindigkeitsprofile innerhalb eines Kanals für zwei verschiedenen Druckniveaus (Gasturbine)

### 6.6.3 Messfeld II

Die Simulationen von Messfeld I sollten anhand experimenteller Daten überprüft und bewertet werden. Der Dosierbereich der MFCs war jedoch nicht ausreichend, um die notwendigen Massenströme einzustellen, so dass die Probenlänge von 20 auf 15 cm verkürzt werden musste, um die angestrebten Raumgeschwindigkeiten zu erreichen. Durch diese Maßnahme konnte der Messbereich der Anlage deutlich vergrößert und das Messfeld II (siehe Tabelle 6.18) spezifiziert werden. Die Veränderung hat keinen Einfluss auf das Ergebnis der simulierten, orts aufgelösten Umsätze, da die Reaktionen auf den ersten 10 cm des Katalysators stattfinden und die Ergebnisse nach 15 cm Länge verwendet werden können.

Tabelle 6.18: Messfeld II

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Druck	100 / 250 / 450 kPa	c(H <sub>2</sub> O)	5 Vol.-%
Temperatur	573 / 673 / 773 K	c(O <sub>2</sub> )	8 Vol.-%
GHSV <sub>NTP</sub>	65000 1/h	c(NO)	500 / 1500 ppm
Massenfluss	2,54 kg/h	$\alpha$	1

Das synthetische Abgas besteht, neben dem Trägergas Stickstoff, aus Wasser und Sauerstoff sowie als Reaktivkomponenten Ammoniak und Stickstoffmonoxid. NH<sub>3</sub> und NO werden dabei im Verhältnis 1:1 ( $\alpha = 1$ ) dosiert, so dass die Stickoxide theoretisch vollständig umgesetzt werden können. Bei Erhöhung des Drucks verlagert sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen NO und NO<sub>2</sub> nach dem Prinzip von Le Chatelier in sauerstoffreicher Atmosphäre weiter auf die Seite des Stickstoffdioxids. Für die Reaktionen ergibt sich so in Abhängigkeit des Drucks, ein variierender Anteil NO<sub>2</sub> bis zu 5%. Das heißt für die Simulationen, dass die Reaktionswege der Fast SCR immer berücksichtigt werden müssen.

In Abbildung 6.8 werden die Umsätze von NO sowie NH<sub>3</sub> bei Experiment und Simulation für die Probe mit 300 cpsi verglichen. Die hohe Zelldichte und der niedrige Massenfluss  $\dot{m} = 2,54$  kg/h führen bereits bei 573 K zu hohen Umsätzen, so dass die Aussagekraft der Ergebnisse bzgl. der Druckerhöhung begrenzt ist. Es lassen sich keine signifikanten Umsatzsteigerungen durch den

## Pre-Turbo SCR

Druck nachweisen, weil der Katalysator bereits bei 100 kPa seine maximale Konvertierungsrate erreicht hat. Erwartungsgemäß fällt der NO-Umsatz bei 773 K leicht ab, da das Reduktionsmittel durch die konkurrierende Ammoniakoxidationsreaktion bei hohen Temperaturen verbraucht wird und nicht mehr für die SCR Reaktion zur Verfügung steht. Die Simulationen wurden ohne Kenntnis der tatsächlichen Eingangskonzentrationen durchgeführt, weshalb Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Umsätzen auftreten können. Dadurch sollte die Aussagekraft der numerischen Simulationen belegt werden. Technisch bedingte Schwankungen in den Dosiereinheiten (MFCs) verändern das Verhältnis von  $\text{NH}_3$  zu NO, so dass entweder ein Mangel ( $\alpha < 1$ ) oder Überschuss ( $\alpha > 1$ ) an Reduktionsmittel vorliegt. Bei der Auswertung der gemessenen Konzentrationen bezieht sich die Berechnung der Umsätze immer auf die jeweilige Eingangskonzentration. Dadurch sind zum einen die Unterschiede zur Simulation erklärbar und zum anderen ein vermeintlich höherer NO als  $\text{NH}_3$  Umsatz. Da NO jedoch nur mit Hilfe des Reduktionsmittels reagiert, kann der NO Umsatz nicht höher sein als der zugehörige  $\text{NH}_3$  Umsatz. Es handelt sich in diesem Fall ausschließlich um eine berechnete Größe. Die absoluten Abweichungen zwischen Simulation und Experiment liegen unterhalb von 5% und sind in Bezug auf die Aussagekraft der Ergebnisse vernachlässigbar.

## Pre-Turbo SCR

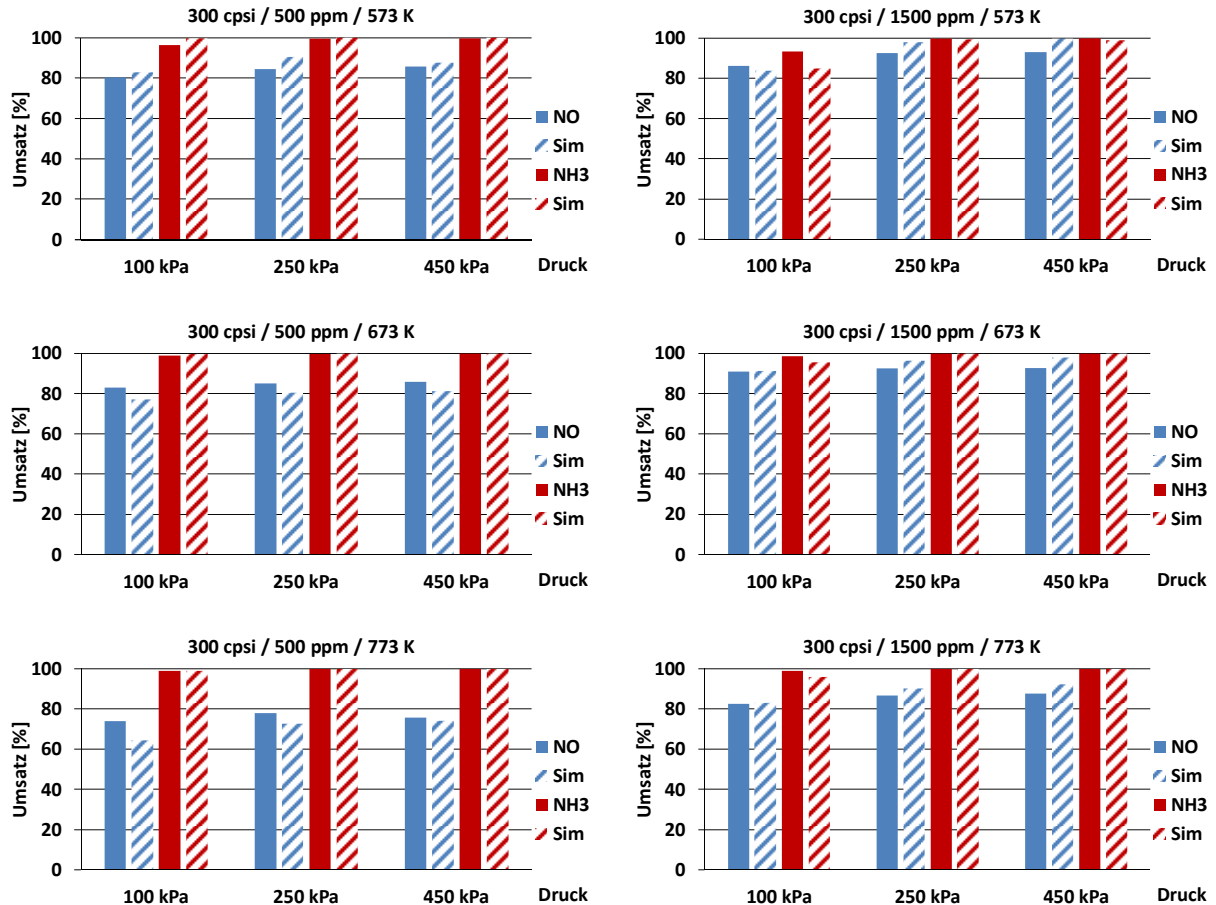


Abbildung 6.8: Vergleich zwischen Experiment und Simulation für Messfeld II  
(Massenfluss = 2,54 kg/h ; 300 cpsi)

Die Abbildung 6.9 zeigt, analog zu den vorherigen Ergebnissen, den Vergleich der Umsätze für die Probe mit 25 cpsi. Insgesamt sind im Fall der großen Kanäle deutlich geringere Umsätze, unter anderem als Folge der Massentransportlimitierung, zu verzeichnen. Die Diffusion hemmt den Stofftransport von Edukten sowie Produkten zwischen Gasphase und katalytischer Oberfläche, so dass weniger Reaktionen ablaufen können. Die resultierenden, geringeren Umsätze erlauben die differenzierte Analyse der Einflüsse von Druck und Temperatur.

## Pre-Turbo SCR

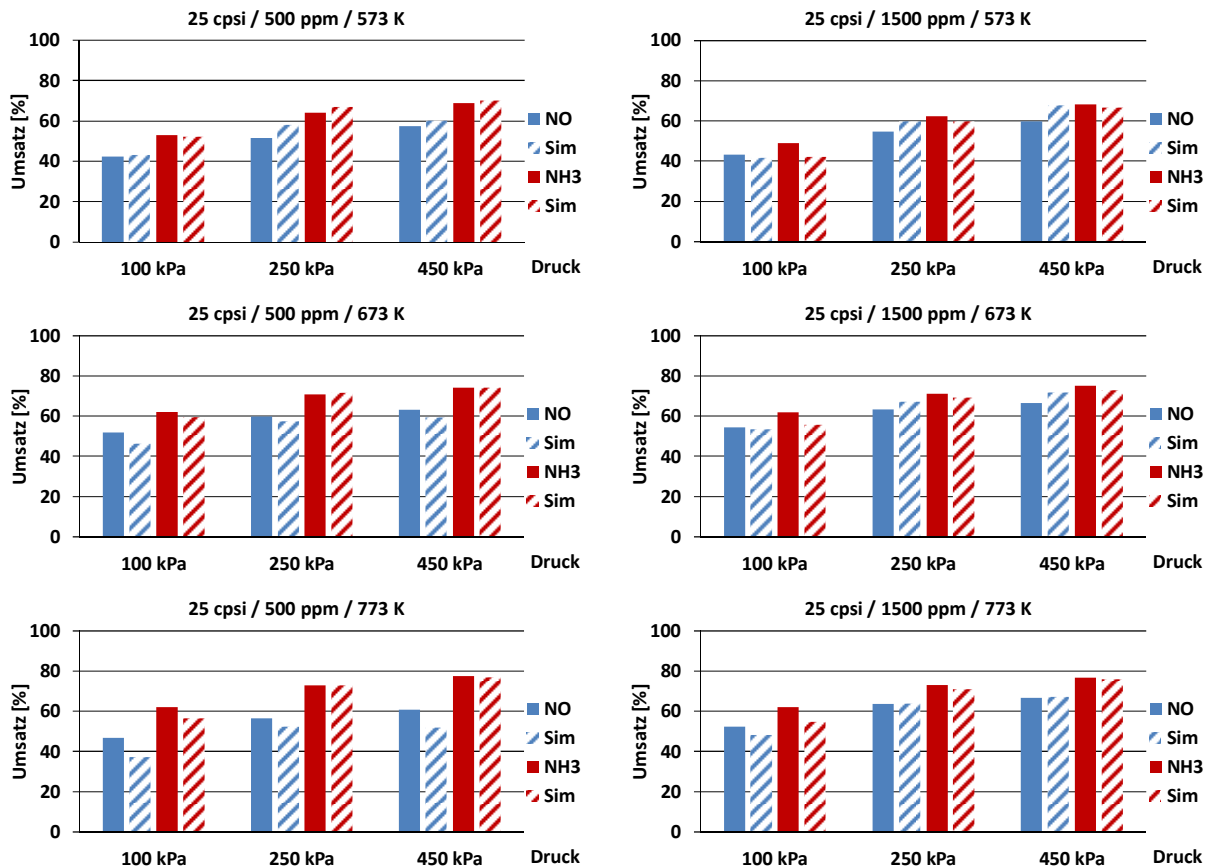


Abbildung 6.9: Vergleich zwischen Experiment und Simulation für Messfeld II  
(Massenfluss = 2,54 kg/h ; 25 cps)

Mit der Temperatur steigt auch der  $\text{NH}_3$  Umsatz immer weiter an, wohingegen der  $\text{NO}$  Umsatz bei 773 K wieder zurück geht. Der Einfluss der direkten Oxidation des Ammoniaks bei hohen Temperaturen verringert den Anteil an Reduktionsmittel, der für die SCR zur Verfügung steht und senkt deshalb den Umsatz. Dieses Verhalten zeigt sich über alle Druckbereiche gleichermaßen. Bei konstanter Temperatur führt ein Anstieg des Drucks zu einer deutlichen Steigerung des Umsatzes von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$ .

Durch die Druckerhöhung verlängert sich der Einlaufbereich, der zur Laminarisierung der Strömung notwendig ist. Da die Durchmischung in turbulenten Strömungen größer ist, steigt infolgedessen der Umsatz. Weiterhin steigt mit dem Druck die Verweilzeit, so dass für die Reaktionen



## Pre-Turbo SCR

mehr Zeit am Katalysator zur Verfügung steht und dadurch der Umsatz steigt. Dahingegen erhöht der Anstieg des Drucks die Massentransportlimitierung. Dieser Einfluss wirkt sich somit negativ auf den Umsatz aus, wobei die Steigerung des Umsatzes durch Verweilzeit und Strömung den Rückgang bei Weitem übertreffen. Erkennbar wird der Einfluss des Massentransports durch den Vergleich der verschiedenen Kanalgrößen, denn der Anstieg des Umsatzes durch die Druckerhöhung wird bei größeren Kanaldurchmessern geringer.

#### 6.6.4 Messfeld III

Um gleichermaßen Aussagen über den Druckeinfluss im Bereich hoher (300 cpsi) wie niedriger Zelldichte (25 cpsi) treffen zu können, wurde das Messfeld III (siehe Tabelle 6.19) mit mehr als doppelt so hohem Massenfluss ( $\dot{m} = 5,86 \text{ kg/h}$ ) definiert. Zusätzlich wurden die Konzentrationen der reaktiven Gase variiert, um die Auswirkung der Konzentration auf den Umsatz überprüfen zu können.

Tabelle 6.19: Messfeld III

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Druck	100 / 300 / 500 kPa	$c(\text{H}_2\text{O})$	5 Vol.-%
Temperatur	573 / 673 K	$c(\text{O}_2)$	8 Vol.-%
$\text{GHSV}_{\text{NTP}}$	150000 1/h	$c(\text{NO}_x)$	300 / 500 / 1500 ppm
Massenfluss	5,86 kg/h	$\alpha$	1

In Abbildung 6.10 werden die gemessenen mit den berechneten Umsätzen von NO und  $\text{NH}_3$  an verschiedenen Betriebspunkten für die Probe mit 300 cpsi verglichen. Im Unterschied zu Abbildung 6.8 kann jetzt auch die Veränderung des Umsatzes mit dem Druck überprüft werden, da die Umsätze aufgrund des höheren Massenflusses insgesamt niedriger sind. Weiter konnte kein signifikanter Einfluss der Eduktkonzentration auf den Umsatz festgestellt werden.

Die Interpretation der Druck- und Temperaturentwicklung erfolgt analog zu den Begründungen in Kapitel 6.6.3. Festgehalten werden kann, dass die Druckerhöhung zu einer Umsatzsteigerung führt, wobei der Anstieg zwischen 100 und 300 kPa deutlicher ausgeprägt ist als derjenige zwischen 300 und 500 kPa. Ebenso bewirkt die Temperaturerhöhung den erwartbaren Anstieg der Umsätze, wobei die Ammoniakoxidation unterhalb von 723 K kaum eine Rolle spielt. Bei Temperaturen von 673 K sind die Umsätze wiederum sehr hoch, so dass für die Druckerhöhung von 300 auf 500 kPa keine Aussagen über die Umsatzsteigerung durch den Druckanstieg möglich sind, da bereits nahezu Vollumsatz erreicht wurde.

## Pre-Turbo SCR

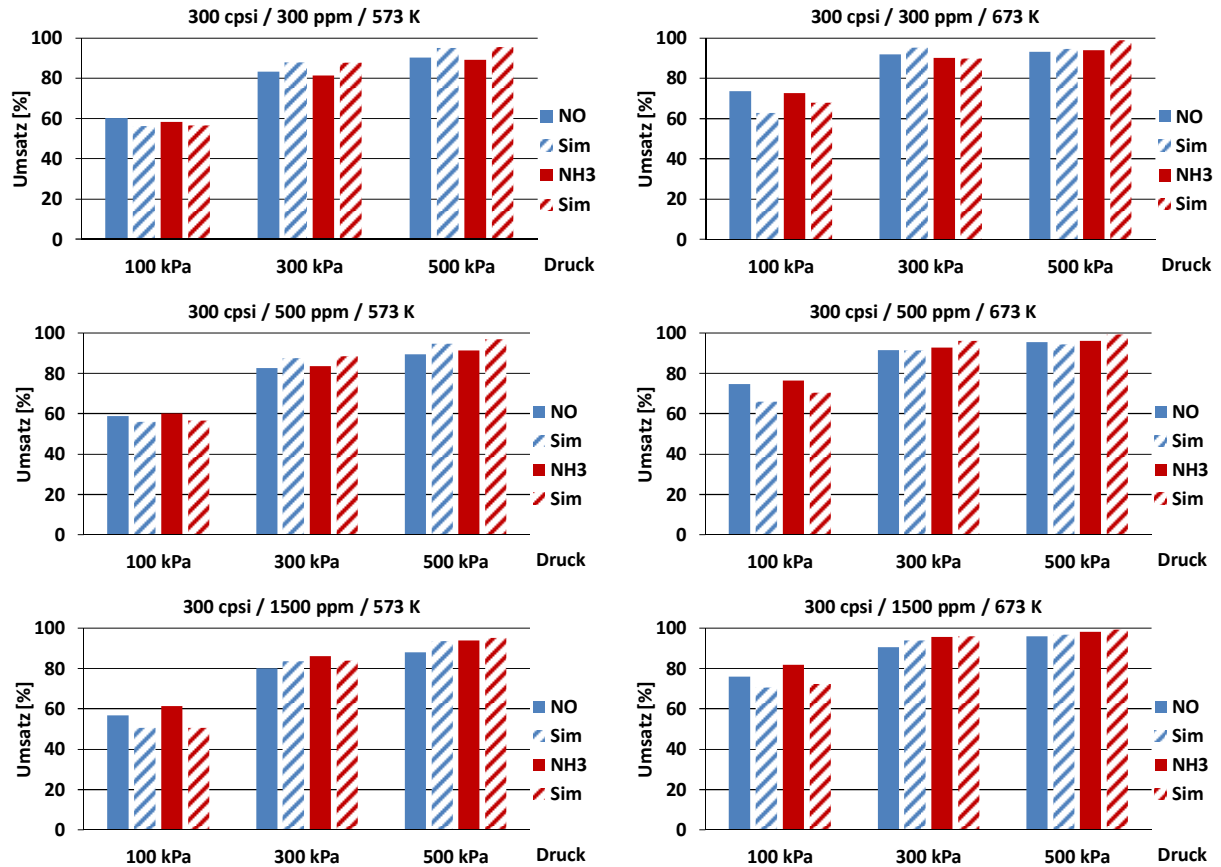


Abbildung 6.10: Vergleich zwischen Experiment und Simulation für Messfeld III  
(Massenfluss = 5,86 kg/h ; 300 cpsi)

Die Abbildung 6.11 zeigt die Ergebnisse der Umsatzberechnung aus Experiment und Simulation im Fall großer Kanäle (25 cpsi). Die Resultate entsprechen in ihren Trends den bisherigen Schlussfolgerungen, wobei von allen betrachteten Betriebsbedingungen die Umsätze hier am geringsten sind.

## Pre-Turbo SCR

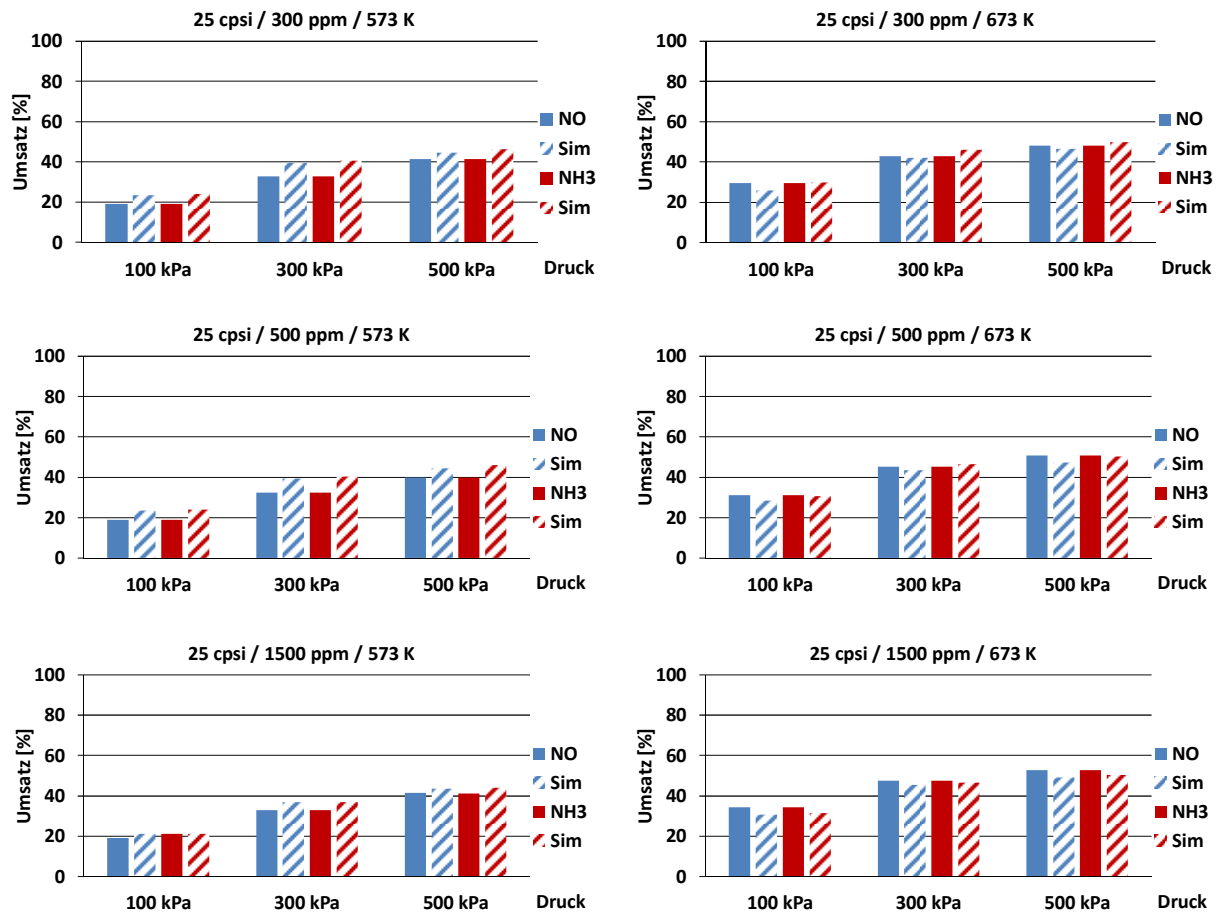


Abbildung 6.11: Vergleich zwischen Experiment und Simulation für Messfeld III

(Massenfluss = 5,86 kg/h ; 25 cps)

Im Folgenden werden zur detaillierten Analyse der Einflüsse von Druck und Temperatur drei Betriebspunkte genauer untersucht. Die Auswirkungen auf den Umsatz durch veränderte Verweilzeit, Massentransportlimitierung und Strömung sind bei der Probe mit 25 cps und dem hohen Massenfluss am stärksten ausgeprägt. Deshalb werden bei dieser Probe zunächst die Konzentrations- und Geschwindigkeitsprofile innerhalb eines Kanals bei 573 K und 100 kPa untersucht. Die Abbildung 6.12 A zeigt die Konzentrations- und Geschwindigkeitsprofile der beteiligten Spezies in einem Kanal (links) sowie den Verlauf der Konzentrationen (rechts) entlang des Kanals. Der erzielte Umsatz liegt mit ca. 20% auf niedrigem Niveau. Die Konzentrationsgradienten sind sowohl in axialer als auch in radialer Richtung stark ausgeprägt und es liegen bei 100 kPa nur NO und NH<sub>3</sub> als Edukte vor. Weiterhin ist die Strömungsgeschwindigkeit, aufgrund des

## Pre-Turbo SCR

gegebenen Massenstroms, im Kanal sehr hoch, so dass die Verweilzeit und damit auch der Umsatz gering sind. Die Massentransportlimitierung verringert bei dem hier betrachteten großen Kanaldurchmesser (25 cpsi) ebenso den Umsatz. Der überwiegende Teil des Gases strömt ohne Kontakt zur katalytisch aktiven Oberfläche durch den Kanal.

Die Abbildung 6.12 B zeigt die Auswirkungen einer Druckerhöhung von 100 auf 500 kPa bei konstanter Temperatur. Der Druck senkt die Verweilzeit, so dass die Raumgeschwindigkeit von  $GHSV = 293250 \text{ 1/h}$  auf  $GHSV = 59270$  fällt und der Umsatz steigt. Gleichzeitig senkt die gestiegene Massentransportlimitierung den Umsatz jedoch wieder. Unter Berücksichtigung der Diffusion kann im hier betrachteten Fall durch die Druckerhöhung eine Verdopplung des Umsatzes auf 40% festgestellt werden. Zusätzlich wird jetzt, aufgrund der Lage des thermodynamischen Gleichgewichts, ein Teil des  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  oxidiert und die Fast SCR muss berücksichtigt werden. Diese Tatsache trägt ebenfalls zur Steigerung des Umsatzes bei, da diese Reaktion wesentlich schneller abläuft.

Die Abbildung 6.12 C zeigt die Auswirkungen auf die Kanal- und Konzentrationsprofile der Spezies, wenn bei 500 kPa zusätzlich die Temperatur um 100 K erhöht wird. Die Erhöhung der Temperatur steigert die  $GHSV = 69614 \text{ 1/h}$ , so dass aus diesem Grund eine Senkung des Umsatzes erfolgen würde. Allerdings bewirkt der Anstieg der Temperatur eine signifikante Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, so dass eine Steigerung des Umsatzes auf 50% festzustellen ist. Der Diffusionskoeffizient wird mit der Temperatur größer, so dass die Massentransportlimitierung kleiner ist als bei 573 K und dadurch der Umsatz größer werden kann.

Abschließend soll das Potential einer Pre-Turbo Anwendung durch gesteigerten Druck und erhöhte Temperatur in Form einer Kürzung des Kanals ausgedrückt werden. Im hier berechneten Beispiel wird als Referenzwert der Umsatz von 20% gewählt. Die Abbildung 6.12 A zeigt, dass der Umsatz bei 100 kPa und 573 K nach 15 cm erreicht wird. Die Druckerhöhung auf 500 kPa in Abbildung 6.12 B zeigt, dass der Umsatz bereits nach einer Katalysatorlänge von 5 cm erreicht werden kann. Die Steigerung der Temperatur in Abbildung 6.12 C verkürzt die benötigte Katalysatorlänge zur Erreichung eines Umsatzes von 20% um weitere 2 cm. Für das Gesamtsystem gilt also, dass der Katalysator von 15 cm auf 3 cm gekürzt werden könnte, was einer Längenreduktion von 80% entspricht.

# Pre-Turbo SCR

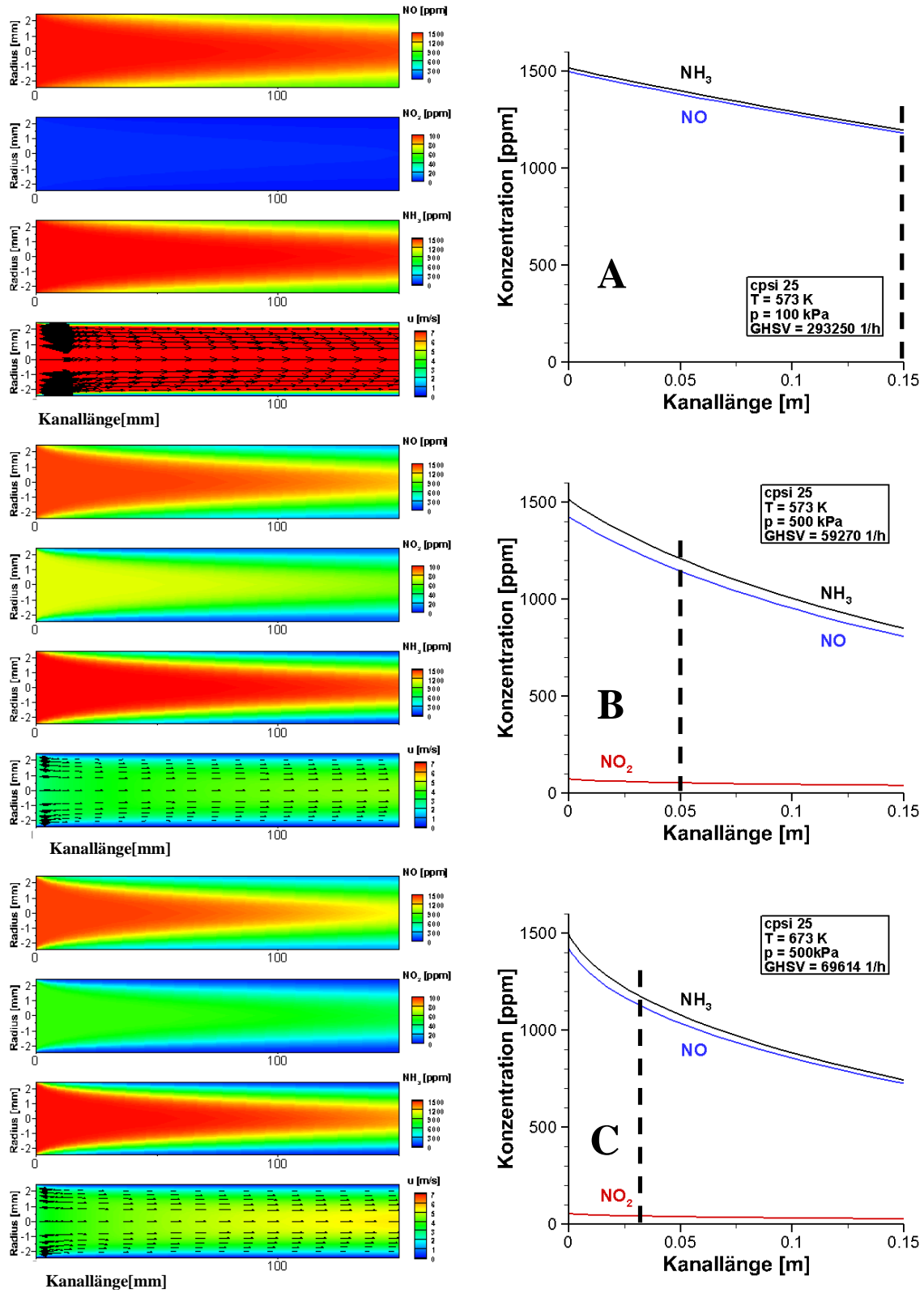


Abbildung 6.12: Konzentrations- und Geschwindigkeitsprofile innerhalb eines Kanals für verschiedene Betriebspunkte (25 cpsi)

## 6.7 IMO und TIER 3

Die Regularien der International Maritime Organisation (IMO) legen in der TIER 3 eine Reduktion der Stickoxide um 80% fest (siehe Kapitel 2.2). In diesem Kapitel soll das Einsparpotenzial der Pre-Turbo SCR Technologie durch die Druckerhöhung anhand eines realen Beispiels abgeschätzt werden. Grundlage ist der bisher verwendete kommerzieller VWT Katalysator mit einer Zelldichte von 25 cpsi und 20 cm Länge. Er wird unter folgenden Bedingungen betrieben:

Tabelle 6.20: Betriebsbedingungen für TIER 3

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Druck	100 / 500 kPa	$c(\text{H}_2\text{O})$	10 Vol.-%
Temperatur	673 K	$c(\text{O}_2)$	10 Vol.-%
$\text{GHSV}_{\text{NTP}}$	25000 1/h	$c(\text{NO})$	1500 ppm
Massenfluss	1,3 kg/h	$c(\text{NH}_3)$	1500 ppm

Die Abbildung 6.13 zeigt, dass im Druckbereich von 100 kPa die geforderte Reduzierung der Stickoxide von 80% unter den gegebenen Bedingungen erst nach der gesamten Katalysatorlänge von 20 cm erreicht wird.

Bei einer Druckerhöhung auf 500 kPa wird nicht nur der geforderte Grenzwert sicher eingehalten, sondern der Katalysator kann zusätzlich noch verkürzt werden. Das mögliche Einsparpotential liegt bei ca. 9 cm und entspricht damit 45% der Gesamtlänge des Katalysators. In dieser Berechnung wird jedoch außer Acht gelassen, dass es bei der Druckerhöhung zu einer Veränderung der Gaszusammensetzung aufgrund des chemischen Gleichgewichts kommt. Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, wird ein Teil des NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert und dadurch die Fast SCR ermöglicht, so dass ein weiterer Anstieg des Umsatzes zu erwarten ist. Weiterhin geht man bei der Simulation von einer laminaren Strömung aus, die aber ganz entscheidend von den Betriebsbedingungen und der geometrischen Struktur abhängt. Im Fall großer Kanäle verändert sich die Strömung jedoch eher zu turbulenten Verhältnissen. Dieser Umstand lässt darauf schließen, dass es zu einem weiteren Anstieg des Umsatzes in einem realen Katalysatorsystem kommt.

## Pre-Turbo SCR

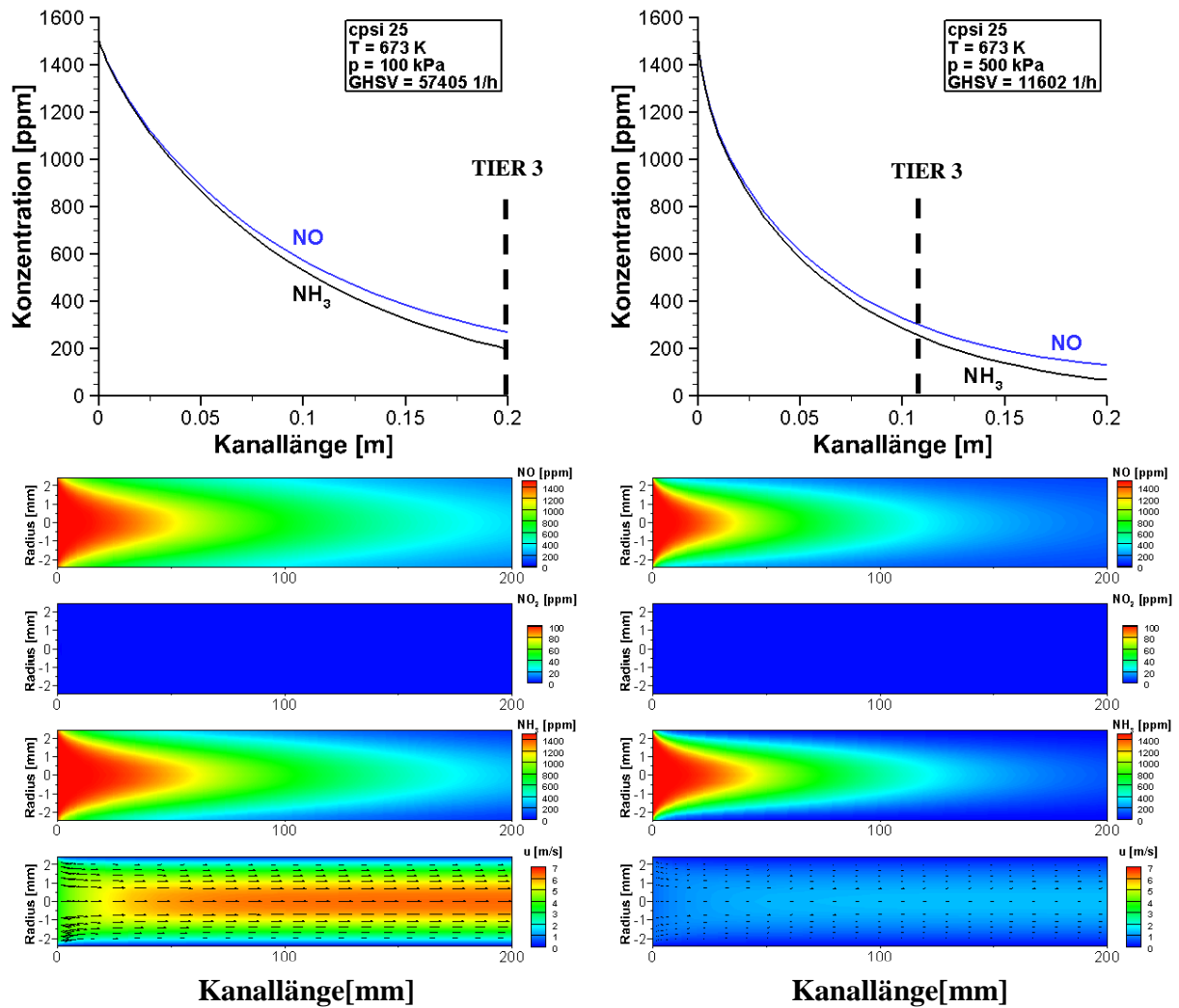


Abbildung 6.13: Konzentrations- und Geschwindigkeitsprofile innerhalb eines Kanals für verschiedene Betriebspunkte (IMO und TIER 3)



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die stetig fortschreitende Verschärfung der Emissionsgrenzwerte für Verbrennungsmotoren seitens der Gesetzgeber erfordert die kontinuierliche Weiterentwicklung bestehender sowie die Konzeption neuer Technologien im Bereich der heterogen katalysierten Abgasnachbehandlung. Die Auslegung und Optimierung dieser komplexen Gesamtsysteme erfordern ein detailliertes Verständnis der beteiligten Prozesse. Numerische Simulationen erweisen sich in dieser Hinsicht als wichtiger Bestandteil des Entwicklungsprozesses, um die Vorgänge und Wechselwirkungen im Katalysator untersuchen zu können.

Die vorliegende Arbeit behandelt daher die numerische Simulation monolithischer Abgaskatalysatoren, indem wichtige Prozessparameter, Transportvorgänge sowie elementare Reaktionsmechanismen betrachtet und anhand experimenteller Untersuchungen belegt werden. Die Simulationen erfolgten mit dem Softwarepaket DETCHEM™, das detaillierte Transport- und Reaktionsmodelle mit verschiedenen Reaktortypen koppeln kann. Es besteht die Möglichkeit das Verhalten einer reaktiven Strömung in einem repräsentativen Einzelkanal eines Gesamtmonolithen zu beschreiben. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich auf den Programmcode DETCHEM<sup>CHANNEL</sup> für die numerische Simulationen zurückgegriffen. Durch die Verbindung detaillierter Reaktionsmechanismen mit Transportprozessen erhält man durch die Charakterisierung bestimmter Parameter ein vollständiges Reaktormodell. Aufgrund der experimentellen Aufbauten ist die Simulation des Strömungsfeldes in einem einzigen, repräsentativen Kanal ausreichend, wobei der Boundary-Layer-Ansatz für die hier gezeigten Betrachtungen die quasi-stationären, zweidimensionalen Navier-Stokes-Gleichungen vereinfacht. Den Transport der Gasspezies innerhalb des Washcoats bzw. der Wand beschreibt ein einfaches Porendiffusionsmodell, welches auf einem Effektivitätskoeffizienten Modell beruht. Die katalytischen Reaktionen auf der Oberfläche werden durch detaillierte Reaktionsmechanismen beschrieben.

Der erste Teil befasst sich mit der Untersuchung und Einschätzung von Alterungseffekten bei kommerziellen Drei-Wege-Katalysatoren. Hierbei wurde die quantitative Vorhersage der Umsatzprofile verschieden gealterter Katalysatoren mit Hilfe numerischer Simulationen ermöglicht. Die Aktivität eines Katalysators wird, abgesehen von unerheblichen Nebeneffekten, maßgeblich durch die Anzahl der zur Verfügung stehenden, aktiven Zentren bestimmt. Diese wird durch die

## Zusammenfassung und Ausblick

Menge der Beladung mit Aktivkomponenten festgelegt und durch die Alterung im Laufe des Betriebs wieder reduziert.

Die Grundlage der Untersuchungen bildeten unterschiedlich gealterte Drei-Wege-Katalysatoren aus der industriellen Serienproduktion mit einer Edelmetallbeladung aus Palladium und Rhodium. Dabei wurden drei Alterungsmethoden unterschieden: Alterung durch Enthalpieeintrag, homogene Alterung und dynamische Alterung. Die Analyse der Ergebnisse aus den experimentellen CO Light-Off Messungen zeigten in Abhängigkeit von der axialen Position und des Alterungszustandes unterschiedliche Aktivitäten und Temperaturverläufe. Die numerische Simulation erfolgte unter der Annahme, dass ein direkter Zusammenhang zwischen den sich infolge der exothermen chemischen Reaktionen von CO ergebenden Temperaturprofilen und der Menge an katalytisch aktiven Komponenten besteht. Zudem wurde vorausgesetzt, dass die untersuchten Katalysatoren vor der Alterung alle die gleiche Beladungen und Dispersionen aufwiesen. Die Edelmetalldispersion, aus welcher die katalytisch aktive Oberfläche berechnet wird, wurde mittels Chemisorption von Kohlenmonoxid bei sehr tiefen Temperaturen bestimmt. So konnte der Einfluss von Speicherkomponenten wie Cer oder Zirkon ausgeschlossen werden. Die Aktivität der Katalysatoren wurde mit der gemessenen Dispersion über den Faktor  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ , dem Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche, in der Simulation beschrieben und angepasst. In diesem Zusammenhang konnten verschiedene mikrokinetische Reaktionsmechanismen eingesetzt werden, die die Edelmetallkomponenten Palladium und Rhodium separat berücksichtigen. Die Aufteilung der Edelmetalle zeigte für das Modell die erwarteten Synergieeffekte zwischen Rhodium und Palladium, wobei für die Simulation die Rh-Komponente stärkeren Einfluss auf die Umsatzprofile zeigte.

Zusätzlich wurden die Katalysatoren mit elektronenmikroskopischen und spektroskopischen Methoden untersucht, um Einsicht darüber zu erlangen, ob die Edelmetallpartikel in dem als struktursensitiv bekannten Bereich liegen und eine unerwünschte Kopplung zwischen Partikelgröße und Reaktionskinetik hervorrufen. Die Ergebnisse zeigten Agglomerate aus Palladium und Rhodium mit einem Durchmesser oberhalb dieser Grenze, wobei die Partikelgröße durch die Alterung von 20 auf 50 nm deutlich zunahm. Diese Ergebnisse sind auch durch die Veränderung der Dispersion belegt, die sich entsprechend dem Durchmesser von durchschnittlich 14% im Fall der frischen Probe auf ca. 5% bei der dynamisch Gealterten verringerte. Die Alterung wird in der Simulation mit der veränderten, experimentell bestimmten Dispersion korreliert.

## Zusammenfassung und Ausblick

Abschließend ist zu bemerken, dass die numerischen Simulationen der Aktivität verschieden gealterter Drei-Wege-Katalysatoren zu quantitativen Übereinstimmungen mit den Experimenten führen. Dabei bestätigte die experimentell bestimmte Dispersion das Vorgehen in dem hier präsentierten Ansatz. Die Vorgänge auf den Edelmetallkomponenten Palladium und Rhodium konnten mit Hilfe zweier mikrokinetischen Reaktionsmechanismen separat beschrieben werden. Es wurden detailliert Phänomene der Alterung berücksichtigt sowie Transport- und Diffusionsprozesse in das Modell mit einbezogen. Es konnte gezeigt werden, dass die CO Oxidation sehr viel stärker auf eine Veränderung des Anteils an Rhodium reagiert, als auf Palladium. Dieses Verhalten konnte anhand der Einflüsse durch die unterschiedlichen Alterungsatmosphären begründet werden. Die Reparametrisierung eines für einen frischen TWC erstellten mikrokinetischen Reaktionsmechanismus ist für einen gealterten Katalysator nicht weiter notwendig, da der Alterungszustand direkt über die messbare Edelmetalldispersion berücksichtigt werden kann.

Für die Weiterführung der Arbeiten bietet sich eine eingehende Untersuchung der Auswirkungen der Alterung auf die Aktivität bei veränderter Gaszusammensetzung an. Dadurch könnten der Einfluss der Edelmetalle auf den Umsatz genauso wie die Veränderung der Dispersion durch die Alterung weiter aufgeklärt werden. Ebenso interessant ist der variierende Einfluss der Edelmetallkomponenten auf den Umsatz sowohl in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung als auch von der Veränderung durch die Alterung. Weiterhin könnte durch die Vermessung monometallischer Systeme der Einfluss der Synergien weiter untersucht und in Bezug zur Alterung gesetzt werden.

Das Ziel der Forschungen im Bereich der heterogen katalysierten Abgasnachbehandlung ist die Simulation von Katalysatoren die im realen Straßenbetrieb gealtert wurden, ohne aufwendige und damit kostenintensive On-road-Tests durchführen zu müssen. Unverzichtbar ist dabei die Erstellung von Alterungsprozeduren um die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Katalysatoren gezielt zu modifizieren, so dass diese den Eigenschaften von real gealterten Katalysatoren nahekommen. Hier kann die detaillierte Charakterisierung von Katalysatoren im Zusammenspiel mit numerischen Simulationen zum einen dazu beitragen, die strukturellen Eigenschaften von Autoabgaskatalysatoren aufzuklären und zum anderen ermöglicht es, die Zusammensetzung synthetischer Gasmischungen für die Deaktivierung im Labor zu optimieren.

## Zusammenfassung und Ausblick

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit behandelt die Untersuchung der Pre-Turbo SCR Technologie anhand kommerzieller VWT-Katalysatoren aus der Serienproduktion. Kern dieser Technik ist eine Verlagerung des Abgassystems vor den Turbolader, so dass veränderte Betriebsbedingungen zu einer Steigerung des Umsatzes führen können. Es wurden umfassende numerische Simulationen auf Grundlage eines detaillierten Reaktionsmechanismus, der sowohl die Standard als auch die Fast SCR berücksichtigt, durchgeführt, so dass die Veränderung des Umsatzes bei einer Druck sowie Temperaturerhöhung abgeschätzt werden konnte. Anhand der Ergebnisse aus den Simulationen, basierend auf DETCHEM<sup>CHANNEL</sup>, konnten die Veränderungen der Konzentrations- und Geschwindigkeitsprofile innerhalb eines repräsentativen Einzelkanals sichtbar gemacht werden. Der Reaktionsmechanismus wurde an die programmrelevanten Vorgaben angepasst sowie der Einfluss auf die entsprechenden reaktionstechnischen Größen durch die neuen Betriebsparameter berücksichtigt.

Zunächst wurden deshalb sowohl die Veränderung der Strömung durch Druck und Temperatur, ausgedrückt in der Reynoldszahl, als auch der notwendige Einlaufbereich zur Laminarisierung der Strömung berechnet. Mit steigendem Druck wächst die Reynoldszahl, wobei der kritische Wert  $Re_{krit} \approx 2300$  in keinem der betrachteten Fälle überschritten wurde und deshalb von einer laminaren Strömung ausgegangen werden kann. Gleichzeitig verlängert sich jedoch die Strecke, die zur Ausbildung eines laminaren Strömungsprofils benötigt wird. In Abhängigkeit von den Bedingungen und Literaturwerten können Situationen auftreten, bei denen die betrachtete Kanalänge nicht ausreicht, so dass die Strömung turbulent bleibt. Der Umsatz in turbulenten Strömungen liegt aufgrund der größeren Durchmischung höher als bei Laminaren. Die numerischen Simulationen unterschätzen deshalb den prognostizierten Umsatz, da hier von einer vollständig laminaren Strömung ausgegangen wird.

Bei der zweiten bedeutenden Größe, der Verweilzeit, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Umsatz und Druck. Die Erhöhung des Drucks verringert die Strömungsgeschwindigkeit, wohingegen die Temperatur diese erhöht. Die Verweilzeit wird durch die Strömungsgeschwindigkeit bestimmt, so dass die Veränderung des Umsatzes mit dem Zeitraum, der für die chemischen Reaktionen zur Verfügung steht, korreliert. Das bedeutet für die Simulation, dass mit steigendem Druck die Verweilzeit proportional größer wird und damit der Umsatz entsprechend höher werden kann, es sei denn der Umsatz ist vollständig diffusionslimitiert.

## Zusammenfassung und Ausblick

Weiterhin hängt der Umsatz von Stofftransportprozessen (Diffusion) ab. Der Diffusionskoeffizient ist dem Druck umgekehrt proportional, so dass mit dessen Anstieg der Massentransport erschwert wird. Der Druck hat auf den Umsatz bei reiner Stofftransportlimitierung keinen Einfluss wohingegen unter Ausschluss von Transportvorgängen eine lineare Abhängigkeit besteht. Bei realen Katalysatoren liegt ein Zustand zwischen diesen theoretischen Grenzen vor, der ganz entscheidend vom Kanaldurchmesser abhängt. In großen Kanälen wird der Vorteil einer Druckerhöhung kleiner, da die Diffusion an Bedeutung gewinnt.

Die Experimente zur katalytischen Aktivität unter Druckbedingungen wurden am Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde ein inertisierter Edelstahlreaktor entwickelt, der die Betriebsbedingungen einer Pre-Turbo Position nachbilden kann. Um verschiedene Anwendungsgebiete und damit Abgaszusammensetzung sowie Betriebsbedingungen verschiedener Motortypen zu untersuchen, wurden die Messfelder I-III definiert. Das Simulationsmodell wurde zunächst anhand experimenteller Daten bei Umgebungsdruck validiert. Die Simulationen der Messfelder erfolgten ohne Kenntnis der experimentellen Daten, um die Einschätzung des Umsatzverhaltens nicht zu beeinflussen. Experiment und Simulation zeigten über alle betrachteten Konzentrations-, Druck- und Temperaturvariationen eine gute Übereinstimmung. Es konnte eine signifikante Steigerung der Umsätze bei erhöhtem Druck festgestellt werden. Ein Ziel dieser Arbeit war die Übertragung dieser Umsatzsteigerung auf eine potentielle Reduktion der Katalysatorlänge. In einem anwendungsnahen Beispiel für einen großen Schiffsdieselmotor konnte gezeigt werden, dass die Erhöhung des Drucks von Umgebungsdruck auf 500 kPa zu einer Steigerung des  $\text{NO}_x$ -Umsatzes von ungefähr 80 auf 95% führt. Dieser Anstieg kann auf eine Reduktion der Länge bezogen werden. Unter den gegebenen Betriebsbedingungen könnte der Katalysator um 45%, d.h. von 20 auf 11 cm, gekürzt werden, wobei immer noch 80% Umsatz erreicht würden.

Eine Möglichkeit zur Weiterführung der Arbeiten besteht in der Untersuchung der Einflüsse des Drucks auf den Umsatz bei Verwendung realer Abgasgemische. Ein wichtiger Aspekt wäre dabei die Auswirkung der  $\text{NO}_2$  Konzentration auf den Umsatz und die Ablagerungsbildung in Form von Ammoniumnitrat.

Reale Kraftstoffe, wie sie auf Schiffen verwendet werden, weisen einen Schwefelanteil von bis zu 5 Gew.-% auf, so dass die Untersuchung der Einflüsse auf den Umsatz, die Ablagerungsbildung und die Deaktivierung als weitere zentrale Herausforderung der Zukunft gesehen werden

## Zusammenfassung und Ausblick

kann. Das Zusammenspiel zwischen den SCR Reaktionen und Schwefel in Abhängigkeit von der Abgaszusammensetzung ist dabei genauso wichtig wie der Einfluss von Druck und Temperatur auf das Umsatzverhalten sowie die Entstehung von Ammoniumsulfaten. Für die Simulation würden die geänderten Verhältnisse bzw. zusätzlichen Spezies in Bezug auf Schwefel zu neuen Reaktionswegen und ggf. geänderten Reaktionsparametern führen. Diese müssten im Einzelnen für Umgebungsdruck untersucht und im Anschluss die Veränderung bei erhöhtem Druck berücksichtigt werden. Die experimentell beobachtete Ablagerungsbildung wird bisher auf lokal vorliegende Konzentrationsspitzen in der Gasphase bzw. durch Reaktionen in der Flüssigphase innerhalb gebildeter Tropfen in kälteren Bereichen der Abgasanlage zurückgeführt. Die Erweiterung der Modellierung auf die temperatur- und druckabhängige Bildung und Zersetzung der schwefelhaltigen Ablagerungen hat Auswirkungen auf die selektive katalytische Reduktion der Stickoxide und müsste auf Basis des Stoff- und Wärmetransportes sowie der aktuell verwendeten SCR-Kinetik, unter Einbeziehung der Ablagerungskinetik, in den Reaktionsmechanismus implementiert werden.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] J.A. Anderson, Supported metals in catalysis, Imperial College Press, London, 2005.
- [2] M. Andre, Real-world driving cycles for measuring cars pollutant emissions– Part A: The ARTEMIS European driving cycles, 2004.
- [3] M. Andre, R. Joumard, R. Vidon, P. Tassel, P. Perret, Real-world European driving cycles, for measuring pollutant emissions from high- and low-powered cars, Atmospheric Environment 40 (2006) 5944-5953.
- [4] T.N. Angelidis, S.A. Sklavounos, A SEM-EDS study of new and used automotive catalysts, Applied Catalysis A: General 133 (1995) 121-132.
- [5] P.W. Atkins, J. De Paula, M. Bär, Physikalische Chemie: 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006.
- [6] M. Baerns, Technische Chemie, Wiley-VCH, 2006.
- [7] R. Bank, B. Buchholz, H. Harndorf, R. Rabe, U. Etzien, Analyse des Konversionsverhaltens von SCR Katalysatoren unter den Betriebsbedingungen IMO Tier III konformer Großdieselmotoren 2. Rostocker Großmotorentagung FVTR GmbH, Rostock, 2012.
- [8] A. Behr , D.W. Agar, J. Jörissen, Einführung in die Technische Chemie, SpringerLink : Bücher, Heidelberg, 2010.
- [9] G. Bergeret, P. Gallezot, Particle Size and Dispersion Measurements, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [10] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport phenomena, 2. ed. ed., Wiley, New York, 2002.
- [11] W. Bogner, M. Kramer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtlander, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M.S. Brogan, R.J. Brisley, D.E. Webster, Removal of nitrogen oxides from the exhaust of a lean-tune gasoline engine, Applied Catalysis B-Environmental 7 (1995) 153-171.
- [12] W. Boll, S. Tischer, O. Deutschmann, Loading and Aging Effects in Exhaust Gas After-Treatment Catalysts with Pt as Active Component, Industrial and Engineering Chemistry Research 49 (2010) 10303-10310.
- [13] G.C. Bond, Heterogeneous catalysis : principles and applications, Clarendon Press, Oxford [Oxfordshire] ; New York, 1987.

## Literaturverzeichnis

- [14] H.-H. Braess, Vieweg-Handbuch Kraftfahrzeugtechnik : mit 102 Tabellen, 5., überarb. u. erw. Aufl. ed., Vieweg, Wiesbaden, 2007.
- [15] C. Brinkmeier, G. Eigenberger, J. Bernnat, U. Tuttlies, V. Schmeißer, F. Opferkuch, Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik, Chemie Ingenieur Technik 77 (2005) 1333-1355.
- [16] C. Brüstle, M. Downey, M. Subramaniam, A. Birckett, D. Tomazic, Aftertreatment in a Pre-Turbo Position: Size and Fuel Consumption Advantage for Tier 4 Large-Bore Diesel Engines 20. Aachen Colloquium Automobile and Engine Technology 2011 Aachen, 2011.
- [17] D. Chan, Thermische Alterung von Dieseloxydationskatalysatoren und NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysatoren: Korrelierung von Aktivität und Speicherfähigkeit mit physikalischen und chemischen Katalysatoreigenschaften, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Karlsruhe Institute of Technology 2013.
- [18] D. Chatterjee, Detaillierte Modellierung von Abgaskatalysatoren, Universität Heidelberg, 2001.
- [19] D. Chatterjee, T. Burkhardt, B. Bandl-Konrad, T. Braun, E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, Numerical Simulation of Ammonia SCR-Catalytic Converters: Model Development and Application, SAE paper 2005-01-0965 (2005).
- [20] D. Chatterjee, T. Burkhardt, M. Weibel, E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, Numerical Simulation of NO/NO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> Reactions on SCR-Catalytic Converters: Model Development and Applications, SAE paper 2006-01-0468 (2006) 14.
- [21] D. Chatterjee, O. Deutschmann, J. Warnatz, Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst, Faraday Discussions 119 (2001) 371-384.
- [22] D. Colbourne, H. Leonhardt, F. Machatschek, New Engine Oil Technology for Low Emission Heavy Duty Diesel Engines, Haus der Technik Fachbuch Band 97, 2008.
- [23] H. Cordatos, T. Bunluesin, R.J. Gorte, Study of CO, NO, and H<sub>2</sub> adsorption on model Pd/alpha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) catalysts, Surface Science 323 (1995) 219-227.
- [24] S.J. Cornelius, Modelling and Control of Automotive Catalyst, Sidney Sussex College, University of Cambridge, 2001.
- [25] J. Dawody, L. Eurenus, H. Abdulhamid, M. Skoglundh, E. Olsson, E. Fridell, Platinum dispersion measurements for Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> storage catalysts, Applied Catalysis a-General 296 (2005) 157-168.
- [26] O. Deutschmann, Interactions between transport and chemistry in catalytic reactors, Fakultät für Chemie Ruprecht-Karls- Universität Heidelberg, 2001.
- [27] O. Deutschmann, S. Tischer, S. Kleditzsch, V.M. Janardhanan, C. Correa, D. Chatterjee, N. Mladenov, H.D. Minh, DETCHEM Software package, version 2.3, Karlsruhe, 2013.



## Literaturverzeichnis

- [28] DieselNet, Catalyst Technologies, in: [www.dieseln.net.com](http://www.dieseln.net.com), (Ed.), 2013.
- [29] K. Dietsche, K. Reif, Kraftfahrtechnisches Taschenbuch, Auflage 27. ed., Vieweg+Teubner Verlag, 2011.
- [30] R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge, Powder Diffraction: Theory and Practice, Royal Society of Chemistry, 2008.
- [31] H. Dropsch, M. Baerns, CO adsorption on supported Pd catalysts studied by adsorption microcalorimetry and temperature programmed desorption, Applied Catalysis a-General 158 (1997) 163-183.
- [32] O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, Heat of adsorption of carbon monoxide on various Pd-containing solids using in situ infrared spectroscopy at high temperatures, Journal of Catalysis 192 (2000) 273-285.
- [33] H. Eichlseder, M. Klütting, W.F. Piock, Grundlagen und Technologien des Ottomotors, Springer, Wien New York, 2008.
- [34] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Handbook of heterogeneous catalysis, in: G. Ertl, (Ed.), WILEY-VCH, Weinheim, 2008, pp. Online-Ressource.
- [35] A. Fathali, L. Olsson, F. Ekström, M. Laurell, B. Andersson, Hydrothermal Aging-Induced Changes in Washcoats of Commercial Three-Way Catalysts, Topics in Catalysis 56 (2013) 323-328.
- [36] J.H. Ferziger, M. Peric, Numerische Strömungsmechanik, Springer Verlag, Berlin, 2008.
- [37] P.C. Flynn, S.E. Wanke, Model of supported metal catalyst sintering: I. Development of model, Journal of Catalysis 34 (1974) 390-399.
- [38] K. Foger, J.R. Anderson, Temperature programmed desorption of carbon monoxide adsorbed on supported platinum catalysts Applied Surface Science 2 (1979) 335-351.
- [39] H.S. Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice Hall PTR, 2006.
- [40] T. Fujibayashi, S. Baba, H. Tanaka, Development of Marine SCR Systems for Large Two-stroke Diesel Engines Complying with IMO NOx Tier III, CIMAC Congress 2013, Shanghai, 2013.
- [41] B. Fultz, J.M. Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Springer, 2001.
- [42] T. Gerthsen, Chemie für den Maschinenbau: Anorganische Chemie für Werkstoffe und Verfahren, Univ.-Verlag Karlsruhe, 2006.
- [43] C. Hagelüken, Autoabgaskatalysatoren : Grundlagen, Herstellung, Entwicklung, Recycling, Ökologie, 2., aktualis. u. erw. Aufl. ed., expert-Verl., Renningen, 2005.

## Literaturverzeichnis

- [44] C. Hauck, T. Rammelt, Pre-Turbo SCR: Stickoxid-Reduktion von großen Dieselmotoren durch Harnstoff-SCR vor Abgasturbolader, Abschlussbericht - Vorhaben Nr. 1120, FVV - Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V., Frankfurt am Main, 2013.
- [45] C. Hauck, S. Tischer, L. Maier, O. Deutschmann, Modelling of local aging effects of commercial three-way catalysts: Spatial temperature and CO conversion profiles, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 92 (2014) 1587-1596.
- [46] R.E. Hayes, A. Fadic, J. Mmbaga, A. Najafi, CFD modelling of the automotive catalytic converter, *Catalysis Today* 188 (2012) 94-105.
- [47] R.E. Hayes, S.T. Kolaczkowski, *Introduction to catalytic combustion*, Gordon & Breach, Amsterdam, 1997.
- [48] R.E. Hayes, P.K. Mok, J. Mmbaga, M. Votsmeier, A fast approximation method for computing effectiveness factors with non-linear kinetics, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 2209-2215.
- [49] R. Heck, R. Farrauto, S. Gulati, *Catalytic Air Pollution Control*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- [50] R.H. Heck, J. Wei, J.R. Katzer, Mathematical-Modeling of Monolithic Catalysts, *Aiche Journal* 22 (1976) 477-484.
- [51] A. Hertzberg, Betriebsstrategien für einen Ottomotor mit Direkteinspritzung und NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysator, Universität Karlsruhe (TH), 2001, pp. IV, 155 S.
- [52] J.B. Heywood, *Internal combustion engine fundamentals*, McGraw-Hill, New York, 1988.
- [53] B. Holderbaum, Dossierstrategie für ein SCR-System zur NO<sub>x</sub> -Reduktion im Diesel-PKW Technische Hochschule Aachen, 2009.
- [54] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, 1995.
- [55] S. Hosokawa, M. Taniguchi, K. Utani, H. Kanai, S. Imamura, Affinity order among noble metals and CeO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis A: General* 289 (2005) 115-120.
- [56] IEA, *CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion - Highlights*, International Energy Agency, 2012.
- [57] E. Jobson, M. Laurell, E. Högberg, H. Bernler, Deterioration of Three-Way Automotive Catalysts, Part I - Steady State and Transient Emission of Aged Catalyst, *SAE Technical Paper* 930937 (1993).
- [58] V. Joergl, P. Keller, O. Weber, K. Mueller-Haas, R. Konieczny, Influence of pre turbo catalyst design on Diesel engine performance, emissions and fuel economy, *SAE Technical Paper Series* (2008).

## Literaturverzeichnis

- [59] Johnson-Matthey-Catalysts, Catalyst Handbook, <http://ect.jmcatalysts.com>, 2007.
- [60] F. Joos, Technische Verbrennung, Springer London, Limited, 2007.
- [61] H. Karadeniz, C. Karakaya, S. Tischer, O. Deutschmann, Numerical modeling of stagnation-flows on porous catalytic surfaces: CO oxidation on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Chemical Engineering Science 104 (2013) 899-907.
- [62] C. Karakaya, O. Deutschmann, A simple method for CO chemisorption studies under continuous flow: Adsorption and desorption behavior of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, Applied Catalysis a-General 445 (2012) 221-230.
- [63] C. Karakaya, O. Deutschmann, Kinetics of hydrogen oxidation on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts studied in a stagnation-flow reactor, Chemical Engineering Science 89 (2013) 171-184.
- [64] R.J. Kee, M.E. Coltrin, P. Glarborg, Chemically reacting flow : theory and practice, Wiley Interscience, Hoboken, NJ, 2003.
- [65] F.J. Keil, Diffusion and reaction in porous networks, Catalysis Today 53 (1999) 245-258.
- [66] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, Urea-SCR: a promising technique to reduce NO<sub>x</sub> emissions from automotive diesel engines, Catalysis Today 59 (2000) 335-345.
- [67] G.C. Koltsakis, P.A. Konstantinidis, A.M. Stamatelos, Development and application range of mathematical models for 3-way catalytic converters, Applied Catalysis B-Environmental 12 (1997) 161-191.
- [68] G.C. Koltsakis, A.M. Stamatelos, Catalytic automotive exhaust aftertreatment, Progress in Energy and Combustion Science 23 (1997) 1-39.
- [69] J. Koop, Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren, Universität Karlsruhe (TH), 2008.
- [70] J. Kubsh, Three-way Catalyst Deactivation Associated With Oil-Derived Poisons, Wiley-VCH , Weinheim ,Material aspects in automotive catalytic converters (2002) 6.
- [71] A. Kumar, S. Mazumder, Toward simulation of full-scale monolithic catalytic converters with complex heterogeneous chemistry, Computers and Chemical Engineering 34 (2010) 135-145.
- [72] A. Kumar, X.L. Zheng, M.P. Harold, V. Balakotaiah, Microkinetic modeling of the NO + H<sub>2</sub> system on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using temporal analysis of products, Journal of Catalysis 279 (2011) 12-26.
- [73] S. Kumar, J. Rogalo, M. Deeba, P. Burk, Simulation of Phosphorus poisoning and deactivation of TWC catalysts, SAE Technical Paper (2004).

## Literaturverzeichnis

- [74] U. Lassi, Deactivation Correlations of Pd/Rh Three-way Catalysts Designed for Euro IV Emissions Limits: Effect of Ageing Atmosphere, Temperature and Time, University of Oulu, 2003.
- [75] U. Lassi, R. Polvinen, S. Suhonen, K. Kallinen, A. Savimaki, M. Harkonen, M. Valden, R.L. Keiski, Effect of ageing atmosphere on the deactivation of Pd/Rh automotive exhaust gas catalysts: catalytic activity and XPS studies, *Applied Catalysis a-General* 263 (2004) 241-248.
- [76] E.S.J. Lox, B.H. Engler, F.J. Janssen, R.L. Garten, R.A. Dalla Betta, J.C. Schlatter, Z. Aimbinder, L.E. Manzer, M.J. Nappa, V.N. Parmon, K.I. Zamaraev, *Environmental Catalysis, Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, pp. 1569-1595.
- [77] L. Maier, B. Schadel, K.H. Delgado, S. Tischer, O. Deutschmann, Steam Reforming of Methane Over Nickel: Development of a Multi-Step Surface Reaction Mechanism, *Topics in Catalysis* 54 (2011) 845-858.
- [78] W. Majewski, Selective Catalytic Reduction, [http://www.dieseln.net/tech/cat\\_scr.php](http://www.dieseln.net/tech/cat_scr.php), 2005.
- [79] G.P. Merker, Grundlagen Verbrennungsmotoren : Simulation der Gemischbildung, Verbrennung, Schadstoffbildung und Aufladung, in: C. Schwarz, (Ed.), Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, Wiesbaden, 2009, pp. Online-Ressource.
- [80] A.B. Mhadeshwar, H. Wang, D.G. Vlachos, Thermodynamic consistency in microkinetic development of surface reaction mechanisms, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 12721-12733.
- [81] N. Mladenov, Modellierung von Autoabgaskatalysatoren, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, 2010, pp. Online-Ressource.
- [82] N. Mladenov, J. Koop, S. Tischer, O. Deutschmann, Modeling of transport and chemistry in channel flows of automotive catalytic converters, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 812-826.
- [83] M. Moldovan, S. Rauch, G.M. Morrison, M. Gómez, M. Antonia Palacios, Impact of ageing on the distribution of platinum group elements and catalyst poisoning elements in automobile catalysts, *Surface and Interface Analysis* 35 (2003) 354-359.
- [84] K. Mollenhauer, *Handbuch Dieselmotoren : mit 84 Tab, 3., neubearb. Aufl. ed.*, Springer, Berlin, 2007.
- [85] R. Möller, M. Votsmeier, C. Onder, L. Guzzella, J. Gieshoff, Is oxygen storage in three-way catalysts an equilibrium controlled process?, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 30-38.

## Literaturverzeichnis

- [86] I. Nakamura, Y. Kobayashi, H. Hamada, T. Fujitani, Adsorption behavior and reaction properties of NO and CO on Rh(111), *Surface Science* 600 (2006) 3235-3242.
- [87] V. Nehasil, I. Stara, V. Matolin, Size effect study of carbon monoxide oxidation by Rh surfaces, *Surface Science* 352 (1996) 305-309.
- [88] M. Neurock, The microkinetics of heterogeneous catalysis. By J. A. Dumesic, D. F. Rudd, L. M. Aparicio, J. E. Rekoske, and A. A. Treviño, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington, DC, 1993, 315 pp, *AIChE Journal* 40 (1994) 1085-1087.
- [89] A. Neyestanaki, F. Klingstedt, T. Salmi, D. Murzin, Deactivation of postcombustion catalysts - a review, *Fuel* 83 (2004) 395-408.
- [90] I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, NH<sub>3</sub>-SCR of NO over a V-based catalyst: Low-T redox kinetics with NH<sub>3</sub> inhibition, *Aiche Journal* 52 (2006) 3222-3233.
- [91] I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, Unifying Redox Kinetics for Standard and Fast NH<sub>3</sub>-SCR over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst, *Aiche Journal* 55 (2009) 1514-1529.
- [92] OECD, Globalisation, Transport and the Environment, OECD Publishing, 2010.
- [93] H. Oertel, M. Böhle, Strömungsmechanik: Grundlagen, Grundgleichungen, Lösungsmethoden, Softwarebeispiele, Vieweg Verlag, Wiesbaden, 2004.
- [94] H. Oertel, E. Laurien, Numerische Strömungsmechanik, Vieweg Verlag, Wiesbaden, 2003.
- [95] L. Olsson, B. Andersson, Kinetic modelling in automotive catalysis, *Topics in Catalysis* 28 (2004) 89-98.
- [96] I.M. Organisation, Nitrogen Oxides (NO<sub>x</sub>) – Regulation 13, in: I.M. Organisation, (Ed.), 2013.
- [97] L.L. Raja, R.J. Kee, O. Deutschmann, J. Warnatz, L.D. Schmidt, A critical evaluation of Navier-Stokes, boundary-layer, and plug-flow models of the flow and chemistry in a catalytic-combustion monolith, *Catalysis Today* 59 (2000) 47-60.
- [98] L. Reimer, H. Kohl, Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation, Springer, 2008.
- [99] Y. Renème, F. Dhainaut, M. Trentesaux, B. Ravanbakhsh, P. Granger, C. Dujardin, L. Gengembre, P.L. De Cola, XPS investigation of surface changes during thermal aging of Natural Gas Vehicle catalysts: Influence of Rh addition to Pd, *Surface and Interface Analysis* 42 (2010) 530-535.

## Literaturverzeichnis

- [100] J.R. Renzas, W. Huang, Y. Zhang, M.E. Grass, D.T. Hoang, S. Alayoglu, D.R. Butcher, F. Tao, Z. Liu, G.A. Somorjai, Rh<sub>1</sub>-xPd<sub>x</sub> nanoparticle composition dependence in CO oxidation by oxygen: catalytic activity enhancement in bimetallic systems, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 2556-2562.
- [101] C. Rieckmann, F.J. Keil, Simulation and experiment of multicomponent diffusion and reaction in three-dimensional networks, *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 3485-3493.
- [102] M.J. Rokosz, A.E. Chen, C.K. Lowe-Ma, A.V. Kucherov, D. Benson, M.C.P. Peck, R.W. McCabe, Characterization of phosphorus-poisoned automotive exhaust catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental* 33 (2001) 205-215.
- [103] E. Ruckenstein, B. Pulvermacher, Kinetics of crystallite sintering during heat-treatment of supported metal catalysts, *Aiche Journal* 19 (1973) 356-364.
- [104] A. Russell, W.S. Epling, Diesel Oxidation Catalysts, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 53 (2011) 337-423.
- [105] A.N. Salanov, A.I. Titkov, V.N. Bibin, Mechanisms of oxygen adsorption and desorption on polycrystalline palladium, *Kinetics and Catalysis* 47 (2006) 430-436.
- [106] S. Salomons, R.E. Hayes, M. Votsmeier, A. Drochner, H. Vogel, S. Malmberg, J. Gieshoff, On the use of mechanistic CO oxidation models with a platinum monolith catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 305-313.
- [107] S. Salomons, M. Votsmeier, R.E. Hayes, A. Drochner, H. Vogel, J. Gieshof, CO and H<sub>2</sub> oxidation on a platinum monolith diesel oxidation catalyst, *Catalysis Today* 117 (2006) 491-497.
- [108] L. Schiller, Untersuchungen über laminare und turbulente Strömung, *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 2 (1922) 478-478.
- [109] E. Shustorovich, H. Sellers, The UBI-QEP method: a practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces, *Surface Science Reports* 31 (1998) 5-119.
- [110] I. Stara, V. Nehasil, V. Matolin, The influence of particle-size on CO oxidation on Pd alumina model catalyst, *Surface Science* 331 (1995) 173-177.
- [111] T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto, W. Ueda, Determination of dispersion of precious metals on CeO<sub>2</sub>-containing supports, *Applied Catalysis a-General* 293 (2005) 91-96.
- [112] J.M. Thomas, W.J. Thomas, Principles and practice of heterogeneous catalysis, VCH, Weinheim [u.a.], 1997.

## Literaturverzeichnis

- [113] S. Tischer, Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierter Modelle für Chemie und Transport, Universität Heidelberg, 2004, pp. Online-Ressource.
- [114] T.J. Toops, B.G. Bunting, K. Nguyen, A. Gopinath, Effect of engine-based thermal aging on surface morphology and performance of Lean NOx traps, *Catalysis Today* 123 (2007) 285-292.
- [115] N.Y. Topsoe, J.A. Dumesic, H. Topsoe, Vanadia-Titania catalysts for selective catalytic reduction of nitric-oxide by ammonia - 2. Studies of active-sites and formulation of catalytic cycles, *Journal of Catalysis* 151 (1995) 241-252.
- [116] E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, M. Weibel, Redox features in the catalytic mechanism of the "standard" and "fast" NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> over a V-based catalyst investigated by dynamic methods, *Journal of Catalysis* 245 (2007) 1-10.
- [117] A. Trovarelli, Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-containing materials, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 38 (1996) 439-520.
- [118] D. Tsinoglou, G. Koltsakis, Modelling of the selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction in diesel exhaust including ammonia storage, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part D-Journal of Automobile Engineering* 221 (2007) 117-133.
- [119] E. Union, Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa, in: E. Union, (Ed.), 2008.
- [120] E. Union, Verordnung des Europäischen Parlaments und der Rates: Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, in: E. Union, (Ed.), 2008.
- [121] A. Urlaub, Verbrennungsmotoren : Grundlagen, Verfahrenstheorie, Konstruktion, 2., neubearb. Aufl. ed., Springer, Berlin, 1995.
- [122] R. Van Basshuysen, Lexikon Motorentchnik : der Verbrennungsmotor von A - Z, 2., verb., aktualisierte und erw. Aufl. ed., Vieweg, Wiesbaden, 2006.
- [123] R. Van Basshuysen, U. Spicher, Ottomotor mit Direkteinspritzung: Verfahren, Systeme, Entwicklung, Potenzial, 1. Aufl. ed., Vieweg, Wiesbaden, 2007.
- [124] A. Vedyagin, M. Gavrilov, A. Volodin, V. Stoyanovskii, E. Slavinskaya, I. Mishakov, Y. Shubin, Catalytic Purification of Exhaust Gases Over Pd-Rh Alloy Catalysts, *Topics in Catalysis* 56 (2013) 1008-1014.
- [125] C. Vornholt, Acatech - Menschen und Güter bewegen, Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [126] S. Wagloehner, D. Reichert, D. Leon-Sorzano, P. Balle, B. Geiger, S. Kureti, Kinetic modeling of the oxidation of CO on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in excess of O<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis* 260 (2008) 305-314.

## Literaturverzeichnis

- [127] A.J. Ward-Smith, Internal fluid flow: the fluid dynamics of flow in pipes and ducts, Clarendon Press, 1980.
- [128] J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble, Verbrennung : physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung; 17 Tabellen, 3., aktualisierte und erw. Aufl. ed., Springer, Berlin, 2001.
- [129] B.M. Weckhuysen, Snapshots of a working catalyst: possibilities and limitations of in situ spectroscopy in the field of heterogeneous catalysis, Chemical Communications (2002) 97-110.
- [130] WHO, Air quality and health, <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>.
- [131] WHO, Air Quality Guidelines : Global Update 2005, WHO, 2005.
- [132] W. Wibel, Untersuchungen zu laminarer, transitioneller und turbulenter Strömung in rechteckigen Mikrokanälen, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 2009.
- [133] J. Xu, R. Clayton, V. Balakotaiah, M.P. Harold, Experimental and microkinetic modeling of steady-state NO reduction by H<sub>2</sub> on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith catalysts, Applied Catalysis B: Environmental 77 (2008) 395-408.
- [134] J. Yang, V. Tschamber, D. Habermacher, F. Garin, P. Gilot, Effect of sintering on the catalytic activity of a Pt based catalyst for CO oxidation: Experiments and modeling, Applied Catalysis B-Environmental 83 (2008) 229-239.
- [135] L.C. Young, B.A. Finlayson, Mathematical-Models of Monolith Catalytic-Converter: 1. Development of Model and Application of Orthogonal Collocation, Aiche Journal 22 (1976) 331-343.
- [136] B.K. Yun, M.Y. Kim, Modeling the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over a Vanadia-based catalyst from heavy duty diesel exhaust gases, Applied Thermal Engineering (2012) 152-158.
- [137] J. Zierep, K. Bühler, Grundzüge der Strömungslehre: Grundlagen, Statik und Dynamik der Fluide, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2010.
- [138] R. Zukerman, L. Vradman, M. Herskowitz, E. Liverts, M. Liverts, A. Massner, M. Weibel, J.F. Brilhac, P.G. Blakeman, L.J. Peace, Modeling and simulation of a smart catalytic converter combining NO<sub>x</sub> storage, ammonia production and SCR, Chemical Engineering Journal 155 (2009) 419-426.



# A. Nomenklatur

## Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$A$	(mol, m, s)	Präexponentieller Faktor
$A_{cat}$	[m <sup>2</sup> ]	Katalytisch aktive Oberfläche Edelmetall
$A_{geo}$	[m <sup>2</sup> ]	Geometrische Oberfläche Monolithkanal
$a^{eq}$	[-]	Aktivität
$c_{i,S}$	[molm <sup>-2</sup> ]	Molare Konzentration der i-ten Oberflächen-Spezies
$c_i$	[molm <sup>-3</sup> ]	Molare Konzentration der i-ten Gasphasen-Spezies
$c_{p,i}$	[Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Spezifische Wärmekapazität Der Spezies i
$c_p$	[Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Spezifische Wärmekapazität des Gasgemisches
$d_{Kanal}$	[m]	Durchmesser Monolithkanal
$d_{Probe}$	[m]	Durchmesser Monolithprobe
$D_{EM}$	[%]	Edelmetalldispersion
$D_{Knud,i}$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Knudsen-Diffusionskoeffizient der Spezies i
$D^M$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Mittlerer Diffusionskoeffizient
$D_{eff,i}$	[m <sup>2</sup> /s]	Effektiver Diffusionskoeffizient der Spezies i
$D_{i,M}$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Diffusionskoeffizient der Spezies i im Gasgemisch M
$D_{i,j}$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Binärer Diffusionskoeffizient
$D_{mol,i}$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Molekularer Diffusionskoeffizient der Spezies i
$E_a$	[J]	Aktivierungsenergie
$F_{cat/geo}$	[-]	Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche
$GHSV$	[h <sup>-1</sup> ]	Raumgeschwindigkeit
$\Delta_R G^0$	[Jmol <sup>-1</sup> ]	Freie molare Standardreaktionsenthalpie
$h$	[Jmol <sup>-1</sup> ]	Spezifische Enthalpie
$\Delta_R H^0$	[J]	Standardreaktionsenthalpie

$i$	[-]	Spezies
$j$	[kgm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Diffusionsstromdichte
$k$	(mol, m, s)	Geschwindigkeitskoeffizient
$k_f$	(mol, m, s)	Geschwindigkeitskoeffizient der Hinreaktion
$k_k$	(mol, m, s)	Geschwindigkeitskoeffizient der k-ten Reaktion
$k_r$	(mol, m, s)	Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion
$K_C$	[molm <sup>-3</sup> ]	Gleichgewichtskonstante (Konzentration)
$L$	[m]	Kanallänge
$L_{Probe}$	[m]	Länge Monolithprobe
$m_{EM}^{total}$	[g]	Gesamtmasse Edelmetall
$\bar{M}$	[kgmol <sup>-1</sup> ]	Molare Masse
$M_{Pd}$	[g/mol]	Molmasse Palladium
$M_{Rh}$	[g/mol]	Molmasse Palladium
$n_{CO}^{TPD}$	[mol]	Stoffmenge desorbierten COs
$n_{EM}^{total}$	[mol]	Gesamtstoffmenge Edelmetall
$n_{ads}$	[mol]	Adsorbierte Stoffmenge
$N_G$	[-]	Anzahl der Gasphasenspezies
$N_a$	[mol <sup>-1</sup> ]	Avogadrokonstante
$N_s$	[-]	Anzahl der Oberflächenspezies
$p$	[Pa]	Druck
$q$	[Wm <sup>-2</sup> ]	Wärmestromdichte
$r$	[m]	Radiale Koordinate
$R$	[Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Universelle Gaskonstante
$R_G$	[-]	Anzahl der Gasphasenreaktionen
$R_S$	[-]	Anzahl der Oberflächenreaktionen
$\dot{s}$	[molm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Oberflächen-Reaktionsgeschwindigkeit
$S$	[-]	Haftkoeffizient
$\Delta_R S^0$	[JK <sup>-1</sup> ]	Standardreaktionsentropie
$t$	[s]	Zeit
$T$	[K]	Temperatur

$u$	$[\text{ms}^{-1}]$	Axiale Geschwindigkeit
$V$	$[\text{m}^3]$	Volumen
$\dot{V}$	$[\text{m}^3\text{s}^{-1}]$	Volumenstrom
$Y_i$	[-]	Massenbruch der Spezies $i$
$z$	$[\text{m}]$	Axiale Koordinate

## Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$\alpha$	[-]	Verhältnis der Konzentration von $\text{NH}_3$ zu $\text{NO}_x$
$\beta_k$	[-]	Temperaturkoeffizient
$\Gamma$	$[\text{molm}^{-2}]$	Oberflächenplatzdichte
$\varepsilon_p$	[-]	Porosität Washcoat
$\zeta$	[-]	Anteil feiner Oberflächenplätze
$\eta$	$[\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}]$	Effektivitätskoeffizient
$\theta$	[-]	Bedeckungsgrad der Oberfläche
$\theta_{frei}$	[-]	Anzahl freier Oberflächenplätze
$\lambda$	[-]	Luftverhältnis
$\mu$	[-]	Änderung der Reaktionsordnung
$\nu'_i$	[-]	Stöchiometrischer Koeffizient der Edukte
$\nu''_i$	[-]	Stöchiometrischer Koeffizient der Produkte
$\bar{\nu}'_j$	[-]	Reaktionsordnung der Edukte
$\bar{\nu}''_j$	[-]	Reaktionsordnung der Produkte
$\rho$	$[\text{kgm}^{-2}]$	Dichte
$\sigma$	[-]	Anzahl besetzter Oberflächenplätze pro Adsorbat
$\tau$	$[\text{s}]$	Verweilzeit
$v$	$[\text{ms}^{-1}]$	Radiale Geschwindigkeit
$\Phi$	[-]	Thiele-Modul
$\Omega_{ij}^{(1,1)}$	[-]	Reduziertes Stoßintegral

## Abkürzungen

<b>Abkürzung</b>	<b>Englisch</b>	<b>Deutsch</b>
ARTEMIS	Assessment and Reliability of Transport Emission Models and Inventory Systems	Realitätsnaher Fahrzyklus
ASC	Ammonia Slip Catalyst	Ammoniaksperrkatalysator
cpis	Cells per square inch	Zelldichte monolithischer Wabenkörper
DeNO <sub>x</sub>	Reduction of Nitrogen Oxides	Stickoxidminderung
DOC	Diesel Oxidation Catalyst	Dieseloxidationskatalysator
DPF	Diesel Particulate Filter	Dieselpartikelfilter
EDX	Energy Dispersiv X-Ray Spectroscopy	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
NEFZ	New European Driving Cycle	Neuer europäischer Fahrzyklus
NH <sub>3</sub>	Ammonia	Ammoniak
NO <sub>x</sub>	Nitrous gases	Stickoxide
NSC	NO <sub>x</sub> Storage Catalyst	NO <sub>x</sub> -Speicherkatalysator
PM	Particulate Matter	Rußpartikel
Re	Reynolds number	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt number	Schmidt-Zahl
SCR	Selective Catalytic Reduction	Selektive Katalytische Reduktion
TEM	Transmission Electron Microscope	Transmissionselektronenmikroskop
TWC	Three-way-catalyst	Drei-Wege-Katalysator
XAS	X-Ray adsorption spectroscopy	Röntgenadsorptionsspektroskopie

# Publikationen

## Veröffentlichungen

- [1] T. Kaltschmitt, L. Maier, M. Hartmann, C. Hauck, O. Deutschmann, Influence of gas-phase reactions on catalytic reforming of isooctane, Proceedings of the Combustion Institute, Volume: 33, Pages: 3177-3183, Part: 2, 2011
  
- [2] C. Hauck, T. Rammelt, Pre-Turbo SCR: Stickoxid-Reduktion von großen Dieselmotoren durch Harnstoff-SCR vor Abgasturbolader, Abschlussbericht - Vorhaben Nr. 1120, FVV - Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V., Frankfurt am Main, 2013.
  
- [3] C. Hauck, S. Tischer, L. Maier, O. Deutschmann, Modelling of local aging effects of commercial three-way catalysts: Spatial temperature and CO conversion profiles, The Canadian Journal of Chemical Engineering 92 (2014) 1587-1596
  
- [4] C. Hauck, T. Rammelt, J. Böhm, S. Tischer, R. Gläser, O. Deutschmann, The Pre-Turbo SCR Technology: Impacts on the Reduction of Nitrogen Oxides, in Vorbereitung

## Posterbeiträge

- [1] C. Hauck, W. Boll, O. Deutschmann, Analyse und technisch-ökologische Evaluierung des SCR-Verfahrens zur Stickstoffoxidminderung, 44. Jahrestreffen Deutscher Katalysiker und Jahrestreffen Reaktionstechnik, Weimar, Deutschland, 2011
  
- [2] C. Hauck, N. Mladenov, O. Deutschmann, Modeling of exhaust-gas catalysts, 2nd. International Symposium on Modeling of Exhaust-Gas After-Treatment (MODEGAT II), Bad Herrenalb, Deutschland, 2011

- [3] C. Hauck, N. Mladenov, O. Deutschmann, Estimation of local aging effects of Three-Way-Catalysts by analysis of their spatial temperature and CO conversion profiles, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland, 2012
- [4] C. Hauck, N. Mladenov, S. Tischer, O. Deutschmann, Estimation of local aging effects of Three-Way-Catalysts by analysis of their spatial temperature and CO conversion profiles, 9th International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, Brüssel, Belgien, 2012
- [5] C. Hauck, S. Tischer, L. Maier, O. Deutschmann, Estimation of local aging effects of Three-Way-Catalysts by analysis of their spatial temperature and CO conversion profiles, 3rd. International Symposium on Modeling of Exhaust-Gas After-Treatment (MODEGAT III), Bad Herrenalb, Deutschland, 2012

## **Danksagung**

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie am Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

Ich möchte mich ganz besonders bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Olaf Deutschmann bedanken, der mir die Gelegenheit zur selbständigen, wissenschaftlichen Arbeit und zur Erstellung dieser Arbeit bot. Hervorheben möchte ich dabei das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie die weitergegebenen Kenntnisse und Erfahrungen, die wesentlich zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben. Seine langjährige Unterstützung bereits seit dem Studium hat mich auf den Weg zur Promotion gebracht.

Herrn Prof. Grunwaldt danke ich für die Übernahme des Korreferats und die Unterstützung seines Arbeitskreises bei den experimentellen Untersuchungen (Röntgendiffraktometrie).

Ferner gilt mein Dank der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. für die finanzielle Unterstützung, dem Arbeitskreis Pre-Turbo SCR und insbesondere dem Obmann Herrn Dr. Andreas Scheeder für die wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Hervorheben möchte ich die ausgezeichnete Zusammenarbeit im Rahmen des FVV-Projekts mit Prof. Dr. Roger Gläser, Dr. Jürgen Böhm und Dipl.-Chem. Thomas Rammelt vom Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig, ohne deren experimentelle Untersuchungen diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Weiterhin gelten mein aufrichtiger Dank Dr. Steffen Tischer und Dr. Lubow Maier, deren umfangreiche fachliche Unterstützung und Zusammenarbeit sowie zahlreiche Gespräche und Diskussionen ebenfalls wesentlich zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein herzlicher Dank gilt allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Chemische Technik für die sehr angenehme Zusammenarbeit, fruchtbaren fachlichen Diskussio-

nen und die sehr schönen außeruniversitären Erlebnisse. Hervorheben möchte ich dabei die erfolgreiche Zusammenarbeit im Abgaszentrum Karlsruhe und das sehr freundschaftliche Verhältnis mit meinem Vorgänger Dr. Willi Boll sowie meiner Kollegin Frau Dr. Denise Chan. Ebenso danke ich den Mitarbeiterinnen des Sekretariats Frau Ursula Schwald und Frau Yvonne Dedecek für ihre unkomplizierte und freundliche Art sowie die umfangreiche Unterstützung in allen organisatorischen Fragen.

Ganz besonders möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen Eltern, meiner Familie und Freunden bedanken, die mich auf meinem Weg stets unterstützt und bestärkt haben. Insbesondere meinem Bruder danke ich für seine große Hilfe in allen Lebenslagen der letzten Jahre.

Karlsruhe, im Juli 2014

Christian Hauck